

Zu Ehren
des Philosophen von
Sikyon im 3. v. Chr. v. Chr.
Dioskurides
hat die Gesetze der Natur zu befolgen.

Die Natur wird nie dem Menschen folgen,
sondern der Mensch
hat die Gesetze der Natur zu befolgen.

Dioskurides von Alexandria

3. Jhdt. v. Chr.

**Zur Kenntnis
der Reaktionsweisen von
Natrium-bis[trimethylsilyl]-amid
gegenüber
ein- und zweikernigen
Olefin-metall-carbonyl-Komplexen**

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Werner Popp

aus

Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 31. 7. 1980

Vorsitzender der

Promotionskommission:

Prof. Dr. H. Wegener

Erstberichterstatter:

Prof. Dr. Dr. h. c. H. Behrens

Zweitberichterstatter:

Prof. Dr. J. Ellermann

Meiner Frau
und
meinen beiden Kindern
gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie II
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. H. Behrens
ausgeführt

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. H. Behrens
danke ich
für die großzügige Förderung meiner Arbeit

Den Herren Dipl. Chem. D. Achatz, Dr. G. Landgraf, Dipl. Chem.
M. Lietz, Dr. P. Merbach, Dr. M. Moll, Dr. P. Nold, Dr. H.-J.
Seibold und Dr. E. Sepp danke ich für die Aufnahme der ver-
schiedenen Spektren, Prof. Dr. G. Thiele und Dr. G. Liehr für
die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse.

Mein besonderer Dank gilt den Herren Dr. P. Merbach, Dr. M. Moll
und Prof. Dr. W. P. Fehlhammer für die wertvolle Mithilfe
bei der Diskussion der Massenspektren, Schwingungs- und NMR-
Spektren sowie der Röntgenstruktur.

ALLGEMEINER TEIL

A. <u>REAKTIONSWEISEN VON Natrium-BIS[TRIMETHYLSILYL]-</u> <u>AMID MIT ÜBERGANGSMETALL-CARBONYL-KOMPLEXEN</u>	1
B. <u>DARSTELLUNG UND REAKTIONSWEISEN EINKERNIGER</u> <u>OLEFINCYANO-DICARBONYLMETALLATE DES EISENS UND</u> <u>RUTHENIUMS</u>	11
1. <u>Darstellung und Eigenschaften von $\text{Na}[\text{olenM}(\text{CO})_2\text{CN}]$</u> $[\text{M} = \text{Fe} \text{ für olen} = \text{C}_5\text{H}_8 \text{ (Penta-1.3-dien), } \text{C}_6\text{H}_{10} \text{ (Hexa-1.3-dien), } \text{C}_6\text{H}_{10} \text{ (2.3-Dimethylbutadien), } \text{C}_7\text{H}_{10} \text{ (Cyclohepta-1.3-dien), } \text{C}_8\text{H}_{14} \text{ (2.5-Dimethylhexa-1.3-dien); } \text{M} = \text{Ru} \text{ für olen} = \text{C}_6\text{H}_8 \text{ (Cyclohexa-1.3-dien), } \text{C}_6\text{H}_{10} \text{ (2.3-Dimethylbutadien), } \text{C}_7\text{H}_{10} \text{ (Cyclohepta-1.3-dien)}]$	11
1.1. Diskussion der IR-Spektren	14
1.2. Diskussion der ^1H-NMR-Spektren	16
1.3. Diskussion der ^{13}C-NMR-Spektren	21

2. <u>Darstellung und Eigenschaften von $\text{olenM}(\text{CO})_2\text{CNMe}$</u>	40
[M = Fe für olen = C_5H_8 (Penta-1.3-dien), C_6H_{10} (Hexa-1.3-dien), C_6H_{10} (2.3-Dimethylbutadien), C_7H_{10} (Cyclohepta-1.3-dien), C_8H_{14} (2.5-Dimethylhexa-1.3-dien); M = Ru für olen = C_6H_8 (Cyclohexa-1.3-dien), C_6H_{10} (2.3-Dimethylbutadien), C_7H_{10} (Cyclohepta-1.3-dien)]	
2.1. Diskussion der Massenspektren	42
2.2. Diskussion der IR-Spektren	57
2.3. Diskussion der ^1H -NMR-Spektren	59
2.4. Diskussion der ^{13}C -NMR-Spektren	62
3. <u>Darstellung und Eigenschaften der kationischen Isonitril-Komplexe $[\text{DienylM}(\text{CO})_2\text{CNMe}]\text{BF}_4$</u>	69
[M = Fe für Dienyl = C_7H_9 (Cyclohepta-2.4-dien-1-yl), C_8H_9 (Bicyclo[5.1.0]octa-3.5-dien-2-yl); M = Ru für Dienyl = C_6H_7 (Cyclohexa-2.4-dien-1-yl)]	
3.1. Diskussion der IR-Spektren	71
3.2. Diskussion der ^1H -NMR-Spektren	73
3.3. Diskussion der ^{13}C -NMR-Spektren	77
4. <u>Darstellung und Eigenschaften von $\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$</u>	83
[C_7H_8 = Cyclohepta-1.3.5-trien]	
4.1. Diskussion des Massenspektrums	85

4.2. Diskussion der IR-Spektren	89
4.3. Diskussion des ^1H -NMR-Spektrums	90
4.4. Diskussion der ^{13}C -NMR-Spektren	92
 C. <u>DARSTELLUNG UND REAKTIONSWEISEN ZWEIKERNIGER METALLCARBONYL-KOMPLEXE MIT OLEFIN- UND DIENYL- ISONITRIL-BRÜCKEN</u>	 96
 1. <u>Darstellung und Eigenschaften der neuen olefin- verbrückten Komplexe $[(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{olen})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ und $(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{olen})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$</u>	 96
[olen = C_8H_8 (Cyclooctatetraen), $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ (1,1'-Bi- cyclohexa-2.4-dien), $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$ (1,1'-Bicyclohepta- 2.4-dien)]	
1.1. Diskussion der IR-Spektren	98
1.2. Diskussion der ^1H -NMR-Spektren	103
1.3. Diskussion der Massenspektren	107
 2. <u>Darstellung und Eigenschaften der neuen dienyl- isonitril-verbrückten Komplexe $\text{RCN-DienylFe}(\text{CO})_3$</u>	 114
[R = $\text{CpMn}(\text{CO})_2$, $\text{Cr}(\text{CO})_5$, $\text{W}(\text{CO})_5$; Dienyl = C_6H_7 (Cyclohexa-2.4-dien-1-yl), C_7H_9 (Cyclohepta-2.4- dien-1-yl)]	
2.1. Diskussion der Massenspektren	116

2.2. Diskussion der IR-Spektren	119
2.3. Diskussion der ^1H -NMR-Spektren	121
2.4. Diskussion der ^{13}C -NMR-Spektren von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3$	124
 D. <u>DEPROTONIERUNG VON $\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ [$\text{C}_7\text{H}_8 = \text{CYCLO-HEPTATRIEN}$] MIT Natrium-BIS[TRIMETHYLSILYL]-AMID</u>	130
 1. <u>Darstellung und Eigenschaften der zweikernigen Anionen $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_6]^-$ und $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]^-$</u>	130
1.1. Diskussion der IR-Spektren	132
1.2. Diskussion der ^1H -NMR-Spektren	137
1.3. Diskussion der ^{13}C -NMR-Spektren	138
 2. <u>Röntgenstrukturanalyse von $\text{AsPh}_4[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$</u>	141
2.1. Intensitätsmessung und Strukturbestimmung	142
2.2. Beschreibung der Struktur	151

EXPERIMENTELLER TEIL

1. <u>Arbeitsmethodik und Ausgangsverbindungen</u>	167
--	-----

2. Darstellung von $\text{Na[olenM(CO)}_2\text{CN]}$

171

[M = Fe für olen = C_5H_8 (Penta-1.3-dien), C_6H_{10} (Hexa-1.3-dien), C_6H_{10} (2.3-Dimethylbutadien), C_7H_{10} (Cyclohepta-1.3-dien), C_8H_{14} (2.5-Dimethylhexa-1.3-dien); M = Ru für olen = C_6H_8 (Cyclohexa-1.3-dien), C_6H_{10} (2.3-Dimethylbutadien), C_7H_{10} (Cyclohepta-1.3-dien)]

3. Darstellung von $\text{olenM(CO)}_2\text{CNMe}$

174

[M = Fe für olen = C_5H_8 (Penta-1.3-dien), C_6H_{10} (Hexa-1.3-dien), C_6H_{10} (2.3-Dimethylbutadien), C_7H_{10} (Cyclohepta-1.3-dien), C_8H_{14} (2.5-Dimethylhexa-1.3-dien); M = Ru für olen = C_6H_8 (Cyclohexa-1.3-dien), C_6H_{10} (2.3-Dimethylbutadien), C_7H_{10} (Cyclohepta-1.3-dien)]

4. Darstellung von $[\text{DienylM(CO)}_2\text{CNMe}]\text{BF}_4$

177

[M = Fe für Dienyl = C_7H_9 (Cyclohepta-2.4-dien-1-yl), C_8H_9 (Bicyclo[5.1.0]octa-3.5-dien-2-yl); M = Ru für Dienyl = C_6H_7 (Cyclohexa-2.4-dien-1-yl)]

5. Darstellung von $\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe(CO)}_2\text{CNMe}$

178

[C_7H_8 = Cycloheptatrien]

6. Darstellung der olefinverbrückten zweikernigen

Komplexe $\text{Na}[\text{olenFe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]$

180

[olen = C_8H_8 (Cyclooctatetraen), $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ (1,1'-Bicyclohexa-2.4-dien), $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$ (1,1'-Bicyclohepta-2.4-dien)] und $\text{AsPh}_4[\text{olenFe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]$ [olen = $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ (1,1'-Bicyclohexa-2.4-dien), $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$ (1,1'-Bicyclohepta-2.4-dien)]

7. Darstellung der olefinverbrückten zweikernigen

Isonitrilkomplexe $\text{olenFe}_2(\text{CO})_5\text{CNMe}$

183

[olen = C_8H_8 (Cyclooctatetraen), $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ (1,1'-Bicyclohexa-2.4-dien), $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$ (1,1'-Bicyclohepta-2.4-dien)]

8. Darstellung der zweikernigen Komplexe

$\text{RCN-DienylFe}(\text{CO})_3$

185

[R = $\text{CpMn}(\text{CO})_2$, $\text{Cr}(\text{CO})_5$, $\text{W}(\text{CO})_5$; Dienyl = C_6H_7 (Cyclohexa-2.4-dien-1-yl), C_7H_9 (Cyclohepta-2.4-dien-1-yl)]

9. Darstellung der cycloheptatrienid-verbrückten

zweikernigen Komplexe $\text{Na}[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$

$\text{NR}_4[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$ [R = Me, Et] und

$\text{AsPh}_4[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$

188

LITERATURVERZEICHNIS

191

ZUSAMMENFASSUNG

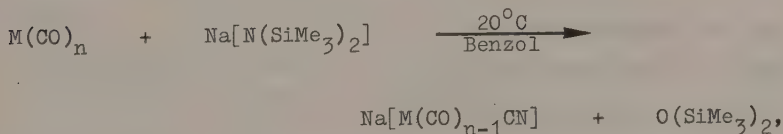
213

ALLGEMEINER TEIL

A. Reaktionsweisen von Natrium-bis[trimethylsilyl]-amid mit Übergangsmetall-carbonyl-Komplexen

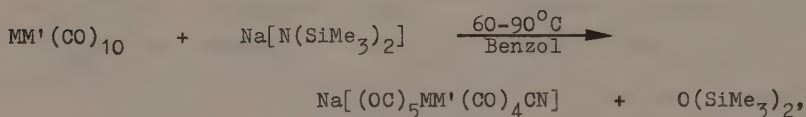
In den letzten 15 Jahren haben Alkali-bis[trialkylsilyl]-amide ¹⁻⁶⁾ in der organischen ⁷⁻¹⁹⁾ und speziell in der metallorganischen Chemie ²⁰⁻²⁸⁾ eine vielseitige präparative Anwendung erfahren. Insbesondere das von Wannagat und Niederprüm ²⁹⁾ erstmals isolierte $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$, von dem seit kurzem auch die Röntgenstruktur ³⁰⁾ bekannt ist, bietet sich aufgrund seiner guten Löslichkeit in aromatischen Kohlenwasserstoffen und seiner einfachen Darstellungsweise als besonders geeignete Verbindung an.

So fanden Wannagat und Seyffert ³¹⁾ im Rahmen ihrer Untersuchungen auf dem Gebiet der Siliciumchemie, daß bei der Umsetzung von $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ mit CO unter Druck NaCN entsteht. Im Falle der beiden einkernigen Metallcarbonyle $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ werden hierbei die entsprechenden schwerlöslichen Monocyano-carbonylmetallate gebildet:



[M = Fe, n = 5; M = Ni, n = 4].

In der gleichen Weise setzen sich nach Untersuchungen von King ³²⁾ auch die Hexacarbonyle der VI. Nebengruppe zu den Monocyano-pentacarbonylmetallat-Anionen $[M(CO)_5CN]^-$ [$M = Cr, Mo, W$] um, die bereits früher auf anderen Wegen zugänglich gemacht werden konnten ³³⁻³⁸⁾. Behrens und Mitarbeitern ^{39, 40)} gelang erstmals auch die Darstellung zweikerniger Monocyano-carbonylmetallate,



[$M = M' = Mn$; $M = M' = Re$; $M = Mn, M' = Re$],

wobei selektiv jeweils nur eine CO- in eine CN^- -Gruppe umgewandelt wird. Bei entsprechenden Umsetzungen mit KCN oder anderen Lewis-Basen erfolgt im allgemeinen Spaltung der Metall-Metall-Bindung unter Bildung einkerniger Reaktionsprodukte ⁴¹⁻⁴³⁾.

Die Reaktionen mit $Na[N(SiMe_3)_2]$ spielen vor allem bei der Synthese substituierter Cyano-carbonylmetallate eine wichtige Rolle (Tab. 1), da mit KCN in MeOH oder flüssigem NH_3 - wenn man von gewissen Ausnahmen ^{55, 63-66)} absieht - im allgemeinen mehrere CO-Gruppen oder sogar die jeweiligen Liganden durch CN^- substituiert werden ^{33-35, 55, 67-78)}.

Seit mehr als 120 Jahren ist bekannt ⁷⁹⁾, daß sich Cyano-komplexe leicht zu den entsprechenden Isonitril-Derivaten um-

Tab. 1: Mit $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ dargestellte Cyano-carbonylmetallate

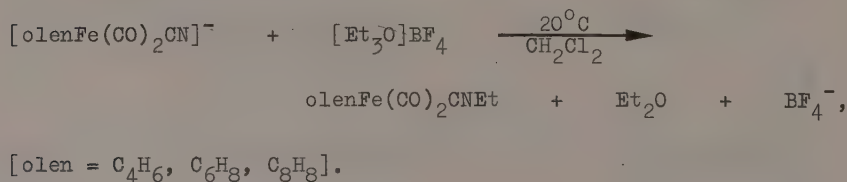
Ausgangsverbindungen	Reaktionsprodukte	Lit.
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	$\text{Na}[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{CN}]$	31)
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CN}]$	31)
olen $\text{Fe}(\text{CO})_3$	$\text{Na}[\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CN}]$	
olen = C_4H_6 , C_6H_8 , C_8H_8		44-46)
C_5H_8 (Isopren)		47,48)
$\text{C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_2$	$\text{Na}[\text{C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})\text{CN}]$	49)
$\text{M}(\text{CO})_6$ [M = Cr, Mo, W]	$\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_5\text{CN}]$	32)
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ [L = py, $\text{CNC}_6\text{H}_{11}$]	$\text{Na}[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{L}]$	45)
$\text{W}(\text{CO})_5\text{L}$ [L = py, $\text{CNC}_6\text{H}_{11}$]	$\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{L}]$	50)
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NCCMe}_3$	$\text{Na}[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{NCCMe}_3]$	51)
$\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ [L ₂ = bipy, phen]	$\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_3(\text{CN})\text{L}_2]$	52)
$\text{CpM}(\text{CO})_3\text{X}$ [X = Cl, Br]	$\text{Na}[\text{CpM}(\text{CO})_2(\text{CN})\text{X}]$	53)
$\text{CpM}(\text{NO})(\text{CO})_2$	$\text{Na}[\text{CpM}(\text{NO})(\text{CO})\text{CN}]$	54)
$\text{MM}'(\text{CO})_{10}$ [M = M' = Mn, Re]	$\text{Na}[(\text{OC})_5\text{MM}'(\text{CO})_4\text{CN}]$	39)
[M = Mn, M' = Re]		40)
$\text{M}(\text{CO})_5\text{X}$ [M = Mn, Re;	$\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{X}]$	55)
X = Cl, Br, J]		
$\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$	$\text{Na}_2\{\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CN}]_2\}$	56)
$\text{Ph}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$	$\text{Na}[\text{Ph}_3\text{SnMn}(\text{CO})_4\text{CN}]$	57)
allyl $\text{M}(\text{CO})_4$ [M = Mn, Re;	$\text{Na}[\text{allylM}(\text{CO})_3\text{CN}]$	58)
allyl = C_3H_5 , C_4H_7]		
$\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_4$	$\text{Na}[\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]$	56)
$\text{Mn}(\text{NO})_3(\text{CO})$	$\text{Na}[\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CN}]$	56)

Tab. 1 (Forts.):

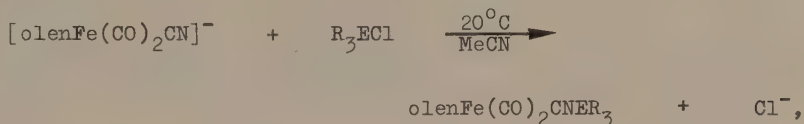
Ausgangsverbindungen	Reaktionsprodukte	Lit.
$\text{CpM}(\text{CO})_2\text{Re}(\text{CO})_5$ [M = Fe, Ru]	$\text{Na}[\text{CpM}(\text{CO})_2\text{Re}(\text{CO})_4\text{CN}]$	40)
$\text{CpMn}(\text{CO})_3$	$\text{Na}[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CN}]$	59)
$\text{CpCo}(\text{CO})_2$	$\text{Na}[\text{CpCo}(\text{CO})\text{CN}]$	60)
$\text{CpV}(\text{CO})_4$	$\text{Na}[\text{CpV}(\text{CO})_3\text{CN}]$	61, 62)

setzen, die in der Koordinationschemie mehr und mehr an Bedeutung gewonnen haben, zumal es im Laufe der Zeit möglich wurde, die Isonitril-Liganden am Komplex selbst zu synthetisieren ⁸⁰⁻⁸⁹⁾.

Eine elegante Methode zur Darstellung neutraler Alkylisonitril-carbonyl-Verbindungen ist die Alkylierung von Cyano-carbonyl-metallaten, die bekanntlich mit Alkyljodiden ^{55, 66, 90-93)}, Dimethylsulfat ⁹⁴⁾, Diazomethan ⁹⁵⁾ und in manchen Fällen sogar mit Olefinen ⁹⁶⁾ und Alkoholen ⁹⁷⁾ gelingt. In neuerer Zeit fanden Trialkyloxonium-tetrafluoroborate $[\text{R}_3\text{O}]\text{BF}_4$ [R = Me, Et] ⁹⁸⁻¹⁰⁰⁾ immer mehr Verwendung, wodurch es Behrens und Mitarbeitern ¹⁰¹⁾ gelang, die $[\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ -Anionen [olen = C_4H_6 , C_6H_8 , C_8H_8] zu den entsprechenden Olefin-dicarbonyl-ethylisonitrileisen(0)-Komplexen zu alkylieren:



Auch Trialkylhalogensilane, -germane, -stannane und -plum-
bane reagieren in der gleichen Weise ¹⁰²⁾,



[olen: siehe Tab. 5, $\text{ER}_3 = \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3, \text{PbEt}_3$],

wobei sich auch neue Isonitrilkomplexe synthetisieren lassen,
die auf anderen Wegen nicht zugänglich gemacht werden können.
Ein Überblick über die bisher aus Cyano-carbonylmetallaten
dargestellten Isonitrilverbindungen ist aus Tab. 2 ersichtlich.

Tab. 2: Aus Cyano-carbonylmetallaten dargestellte Isonitrile

Ausgangsverbindungen	Reaktionsprodukte	Lit.
$[\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$	$\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNR}$	
[olen = $\text{C}_4\text{H}_6, \text{C}_6\text{H}_8, \text{C}_8\text{H}_8$]	[R = H, D, Et]	101)
[olen: siehe Tab. 5]	[R = $\text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3, \text{PbEt}_3$]	102)
$[\text{C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})\text{CN}]^-$	$\text{C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNMe}$	49)
$[\text{M}(\text{CO})_5\text{CN}]^-$ [M = Cr, Mo, W]	$\text{M}(\text{CO})_5\text{CNR}$ [R = Me, Et, SnMe_3]	32, 99)
$[\text{CpM}(\text{NO})(\text{CO})\text{CN}]^-$	$\text{CpM}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNMe}$	56)
$[\text{W}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{CNC}_6\text{H}_{11}]^-$	$\text{W}(\text{CO})_4(\text{CNSnMe}_3)\text{CNC}_6\text{H}_{11}$	50)
$[\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]^-$	$\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CNR}$ [R = Me, Et]	56)

Tab. 2 (Forts.):

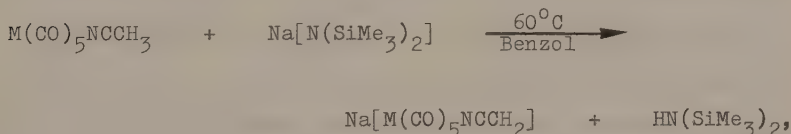
Ausgangsverbindungen	Reaktionsprodukte	Lit.
$[\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CN}]^-$	$\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CNR}$ [R = Me, Et]	56)
$[\text{M}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{J}]^-$ [M = Mn, Re]	$\text{M}(\text{CO})_4(\text{CNR})\text{J}$ [R = Me, SiMe ₃]	55)
$[\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{CN}]^-$	$\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{CNR}$ [R = Et, SiMe ₃ , GeMe ₃ , SnMe ₃ , PPh ₂ , COMe]	103)
$[\text{MnRe}(\text{CO})_9\text{CN}]^-$	$(\text{OC})_5\text{MnRe}(\text{CO})_4\text{CNR}$ [R = Me, Et, SiMe ₃ , GeMe ₃ , SnMe ₃ , COMe]	40)
$[\text{Ph}_3\text{SnMn}(\text{CO})_4\text{CN}]^-$	$\text{Ph}_3\text{SnMn}(\text{CO})_4\text{CNR}$ [R = Me, SiMe ₃ , GeMe ₃ , SnMe ₃ , SnPh ₃]	40)
$\{\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CN}]_2\}^{2-}$	$\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNR}]_2$ [R = Me, Et, SiMe ₃ , GeMe ₃]	56)
$[\text{C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CN}]^-$ [M = Mn, Re]	$\text{C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNR}$ [R = Me, SnMe ₃]	58)
$[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$	$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CNR}$ [R = SiMe ₃ , GeMe ₃ , SnMe ₃ , PPh ₂ , AsMe ₂]	104)
$[\text{CpM}(\text{CO})_2\text{Re}(\text{CO})_4\text{CN}]^-$ [M = Fe, Ru]	$\text{CpM}(\text{CO})_2\text{Re}(\text{CO})_4\text{CNR}$ [R = Me, Et, SiMe ₃]	40)

Umsetzungen von substituierten Metallcarbonylen mit $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ führen jedoch nicht immer zu den erwarteten Cyano-carbonylmetallaten. So war es beispielsweise bis jetzt nicht möglich, auf diesem Wege in phosphin-substituierte Metallcarbonyle oder Bis(dien)-carbonyleisen(O)-Komplexe

eine Cyanogruppe einzuführen 44, 61, 105, 106). Vielmehr entstanden hierbei stets uneinheitliche, nicht näher untersuchte Reaktionsprodukte.

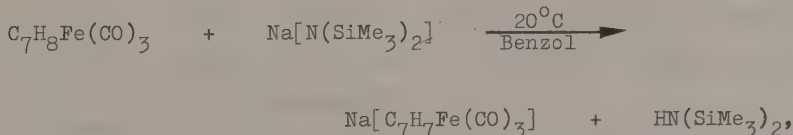
Grundsätzlich anders verhält sich $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ gegenüber solchen substituierten Carbonylkomplexen, deren Liganden acide Wasserstoffatome enthalten. Bei diesen Reaktionen zeigt sich das für Natriumamid-Derivate typische Verhalten als Brønstedt-Base.

So erhält man bei der Umsetzung der Acetonitril-Komplexe $\text{M}(\text{CO})_5\text{NCCH}_3$ [$\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$] nicht die entsprechenden Natrium-acetonitril-cyano-tetracarboxylmetallate(0), sondern die Natrium-monocyanomethanido-pentacarboxylmetallate(0) ⁵¹):



[$\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$].

Behrens und Mitarbeitern 44, 46, 51) gelang es in gleicher Weise, aus $\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ [$\text{C}_7\text{H}_8 = \text{Cycloheptatrien}$] das Tricarboxylen-cycloheptatrienid-Anion gemäß,



darzustellen, dessen Röntgenstrukturanalyse ¹⁰⁷⁾ ergeben hat, daß die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe an den Allylanion-Teil des C_7H_7 -Ring-systems gebunden ist, während der Dien-Teil koordinativ nicht beansprucht wird.

Diese basische Eigenschaft, die in der organischen und metallorganischen Chemie eine zunehmende präparative Anwendung findet, macht $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ zu einem starken Metallierungs-Agens (Tab. 3). Ein entscheidender Vorteil gegenüber anderen starken Basen liegt dabei in der guten Löslichkeit sowohl des $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ als auch der konjugierten Säure $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ in aromatischen Kohlenwasserstoffen, während die gebildeten Salze in diesen Solvenzien unlöslich sind und sich damit gut abtrennen lassen.

In jüngster Zeit wurde noch eine dritte Reaktionsweise

Tab. 3: Beispiele für die Deprotonierung durch $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$

Ausgangsverbindungen	Reaktionsprodukte	Lit.
CH_3CN	$\text{Na}[\text{CH}_2\text{CN}]$	108)
CH_2Cl_2	$\text{Na}[\text{CHCl}_2]$	109)
$\text{MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{-NH-NH}_2$	$\text{Na}[\text{MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{-N-NH}_2]$	110)
$\text{M}(\text{CO})_5\text{NCCH}_3$ [M = Cr, Mo, W]	$\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_5\text{NCCH}_2]$	51)
$\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_2\text{CN}$	$\text{Na}[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CHCN}]$	111)
$\text{CpM}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ [M = Mo, W]	$\text{Na}[\text{CpM}(\text{CO})_3\text{CH}_2]$	111)
$\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$	$\text{Na}[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]$	44, 46, 51)

Tab. 4: Beispiele für die reduktiven Eigenschaften von Natrium-bis[trimethylsilyl]-amid

Ausgangsverbindungen	Reaktionsprodukte	Lit.
$[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$	$\text{Na}[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$	111)
$[\text{CpM}(\text{CO})_3]_2$ [M = Cr, Mo]	$\text{Na}[\text{CpM}(\text{CO})_3]$	111)
$\text{M}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ [M = Cd, Hg]	$\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4] + \text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$	56)
$\text{Me}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$	$\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5] + \text{Me}_3\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$	40)
$\text{Ph}_3\text{SnCo}(\text{CO})_4$	$\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4] + \text{Ph}_3\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$	40)
$\text{C}_3\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_4$	$\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4] + \text{C}_3\text{H}_5\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	112)
$\text{Ph}_3\text{SnW}(\text{CO})_3\text{Cp}$	$\text{Na}[\text{Ph}_3\text{SnW}(\text{CO})_3\text{Cp}]$	40)

von $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ gefunden, die zu einer Spaltung von Metall-Metall-Bindungen, oder, wie am Beispiel des $\text{Ph}_3\text{SnW}(\text{CO})_3\text{Cp}$ gezeigt werden konnte, zur Reduktion des eingesetzten Metallcarbonyl-Komplexes führt (Tab. 4). Zahlreiche Systeme dieser Art mit anderen Übergangsmetallen werden zur Zeit noch untersucht.

Im ersten Teil dieser Arbeit soll nun über das Verhalten von olefin-substituierten Metallcarbonyl-Verbindungen des Eisens und Rutheniums gegenüber $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ berichtet werden. Hierbei ist speziell das dynamische Verhalten dieser neuen Natrium-olefin-monocyano-dicarbonylmetallate in Lösung von Interesse, das mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersucht werden soll. Daran anschließend wird die Methylierung dieser neuen Anionen beschrieben.

Im zweiten Teil der Untersuchungen wird das Verhalten von $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ gegenüber olefin-überbrückten Dieisen-hexacarbonyl-Komplexen untersucht, das zur Bildung der entsprechenden Monocyano-pentacarbonyl-diferrate führt, die sich wiederum mit $[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4$ in die betreffenden Methylisonitril-Derivate überführen lassen. Außerdem wird über die Darstellung neuer zweikerniger Metallcarbonyl-Komplexe mit Dienyl-Isonitril-Brücken berichtet.

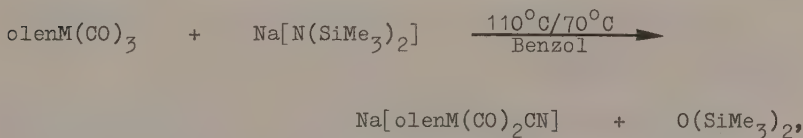
Der letzte Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit der deprotonierenden Reaktionsweise des $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ gegenüber Cycloheptatrien-hexacarbonyl-dieisen(0), die zur Bildung von Natrium- $[\mu-(1-3\eta^3; 4-7\eta^4\text{-cycloheptatrienid})-\mu\text{-carbonyl-tetracarbonyl-dieisen-(Fe-Fe)}] \text{Na}[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$ führt, wovon eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden konnte.

B. Darstellung und Reaktionsweisen einkerniger Olefin-cyano-
dicarbonylmetallate des Eisens und Rutheniums

1. Darstellung und Eigenschaften von $\text{Na}[\text{olenM}(\text{CO})_2\text{CN}]$
[olen: siehe Tab. 5; M = Fe, Ru]

Nachdem es Behrens und Mitarbeitern ⁴⁴⁻⁴⁸⁾ gelungen war, durch Umsetzung von Olefin-tricarbonyl-eisen(0)-Komplexen mit $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ in C_6H_6 Monocyano-dicarbonylferrate mit den olefinischen Liganden Butadien, Isopren, Cyclohexa-1.3-dien und Cyclooctatetraen darzustellen, war es nun von Interesse, weitere Olefinsysteme - vor allem substituierte Butadiene - für solche Versuche einzusetzen und diese Untersuchungen auch auf das Ruthenium auszudehnen.

So erhält man bei den Umsetzungen von $\text{olenFe}(\text{CO})_3$ bzw. $\text{olenRu}(\text{CO})_3$ mit $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ in Benzol im Einschlußrohr bei 110°C bzw. 70°C gemäß ^{39, 48)},



in unterschiedlichen Ausbeuten die in Tab. 5 aufgeführten Olefin-monocyano-dicarbonylmetallate des Eisens und Rutheniums.

Die hygroskopischen, oft mikrokristallin anfallenden Salze

Tab. 5: Neue Olefin-cyano-dicarbonylmetallate

Olefinligand	Ausgangs- verbindung	Reaktionsprodukt
Penta-1,3-dien	$C_5H_8Fe(CO)_3$	$Na[C_5H_8Fe(CO)_2CN]$
Cyclohexa-1,3-dien	$C_6H_8Ru(CO)_3$	$Na[C_6H_8Ru(CO)_2CN]$
Hexa-1,3-dien	$C_6H_{10}Fe(CO)_3$	$Na[C_6H_{10}Fe(CO)_2CN]$
2,3-Dimethylbutadien	$C_6H_{10}Fe(CO)_3$	$Na[C_6H_{10}Fe(CO)_2CN]$
	$C_6H_{10}Ru(CO)_3$	$Na[C_6H_{10}Ru(CO)_2CN]$
Cyclohepta-1,3-dien	$C_7H_{10}Fe(CO)_3$	$Na[C_7H_{10}Fe(CO)_2CN]$
	$C_7H_{10}Ru(CO)_3$	$Na[C_7H_{10}Ru(CO)_2CN]$
2,5-Dimethylhexa-1,3-dien	$C_8H_{14}Fe(CO)_3$	$Na[C_8H_{14}Fe(CO)_2CN]$

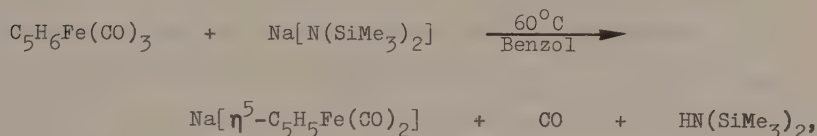
lösen sich leicht in polaren Solvenzien wie H_2O , Me_2CO , $MeCN$ und THF ; allerdings erweisen sich solche Lösungen selbst unter Licht- und Luftausschluß als ziemlich unbeständig.

Die Identifizierung der neuen Komplexe erfolgt analytisch, IR-, sowie 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopisch.

Die Versuchsergebnisse haben gezeigt, daß die Überführung einer CO - in eine CN^- -Gruppe beim Eisen und Ruthenium völlig analog erfolgt. Dagegen ergeben sich erhebliche Unterschiede hinsichtlich des Verhaltens der verschiedenen Olefin-Liganden.

So führen nämlich die Reaktionen mit C_5H_6 (Cyclopenta-1.3-dien), C_7H_8 (Norbornadien), C_8H_{12} (Cycloocta-1.3-dien) und C_8H_{12} (Cycloocta-1.5-dien) als Olefin-Liganden zu keinen einheitlichen Reaktionsprodukten. Offenbar erfolgt hier nicht nur die Umwandlung eines CO-Liganden in ein CN^- -Anion, sondern in diesen Fällen wirkt $Na[N(SiMe_3)_2]$ scheinbar auch deprotonierend 44, 46, 51, 113), wobei letztlich pyrophore, diamagnetische Zersetzungsprodukte entstehen.

Verhältnismäßig übersichtlich verläuft die Reaktion zwischen $C_5H_6Fe(CO)_3$ [C_5H_6 = Cyclopenta-1.3-dien] und $Na[N(SiMe_3)_2]$, die im großen und ganzen gemäß,



verläuft.

Nachdem in den Reaktionsprodukten keine CN^- -Gruppen auftreten, führt diese Umsetzung somit zu einer ausschließlichen Deprotonierung des C_5H_6 - zum C_5H_5 -Liganden. Ob das IR-spektroskopisch nachgewiesene $[\eta^5-C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ 114, 115) durch Oxidation des entstandenen $Na[\eta^5-C_5H_5Fe(CO)_2]$ 116, 117) oder unmittelbar aus $C_5H_6Fe(CO)_3$ gebildet wird, konnte nicht entschieden werden.

1.1. Diskussion der IR-Schwingungsspektren

Die neuen Olefin-monocyano-dicarbonylm Metallate des Eisens und Rutheniums zeigen in den kurzwelligen IR-Spektren im wesentlichen 3 intensive Banden im Bereich von 2100 bis 1800 cm^{-1} (C_s -Symmetrie). Dabei entspricht stets die kürzerwellige Absorption einer $\nu(\text{CN})$ -Valenzschwingung, während die Absorptionen unter 2000 cm^{-1} den $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen zuzuordnen sind. Die Bandenlagen in den Rutheniumkomplexen zeigen im Vergleich zu den entsprechenden Eisenverbindungen erwartungsgemäß eine geringe kurzwellige Verschiebung (Tab. 6).

Damit entsprechen diese neuen Salze den bereits beschriebenen $[\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ -Anionen mit olen = Butadien, Isopren, Cyclohexa-1,3-dien und Cyclooctatetraen⁴⁴⁻⁴⁸), d.h., sie können eindeutig als Monocyano-dicarbonylm Metallate charakterisiert werden.

Die in den Feststoff-KBr-Spektren auftretenden Schultern einer CO-Hauptabsorption dürften auf Packungseffekte im Kristallverband zurückzuführen sein, wie sie auch bei anderen Cyano-carbonylm Metallaten auftreten¹¹²).

Um 3000 cm^{-1} sind die $\nu(\text{CH})$ -Valenzschwingungen und im Bereich zwischen 1500 und 1200 cm^{-1} die $\nu(\text{CC})$ -Valenz- und $\delta(\text{CH})$ -Deformationsschwingungen der Olefin-Liganden zu beobachten, die jedoch aus Gründen der Übersichtlichkeit in Tab. 6 nicht aufgeführt sind.

1.2. Diskussion der ^1H -NMR-Spektren

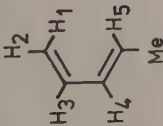
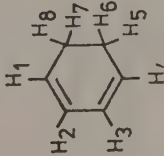
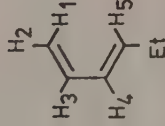
Die ^1H -NMR-Spektren der in Aceton- d_6 gelösten Verbindungen $\text{Na}[\text{olenM}(\text{CO})_2\text{CN}]$ [$\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$] zeigen für die Olefin-Liganden jeweils die gleiche Anzahl von Signalgruppen wie die Ausgangsverbindungen $\text{olenM}(\text{CO})_3$ ¹¹⁸⁻¹²⁴, wobei die Zuordnung durch Analyse der Spin-Spin-Aufspaltungen möglich ist (Tab. 7, Abb. 1). Außerdem ergibt die Integration über die einzelnen Multipletts die erwarteten Protonenverhältnisse.

Damit konnte der Nachweis erbracht werden, daß in den anionischen Komplexen die Diensysteme unverändert vorliegen und somit eine Protonenabspaltung aus den olefinischen Liganden durch $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (Natrium-bis[trimethylsilyl]-amid) mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann.

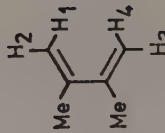
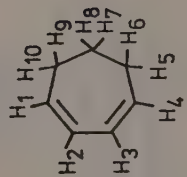
Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen der in Tab. 7 aufgeführten Verbindungen zeigt die unterschiedliche Beeinflussung der einzelnen Protonenarten beim Übergang vom neutralen Komplex $\text{olenM}(\text{CO})_3$ [$\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$] zum $[\text{olenM}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ -Anion.

So werden bei Ersatz einer CO- durch die CN^- -Gruppe alle Protonen des Olefin-Liganden wegen des größeren Donorvermögens von CN^- gegenüber CO nach höherem Feld verschoben. Während sich dieser Effekt bei den H - Atomen, die an C_2 und C_3 des Dien-Teils sitzen, nur wenig bemerkbar macht, werden die äußeren Protonen an den C - Atomen C_1 und C_4 des Diensystems

Tab. 7: Chemische Verschiebungen in den ^1H -NMR-Spektren von $\text{oleM}(\text{CO})_3$ und $\text{Na}[\text{oleM}(\text{CO})_2\text{CN}]$
 [M = Fe, Ru] in ppm (**6**) rel. TMS

Olefinligand	Verbindung/Solvens	Zuordnung und chemische Verschiebungen				
		$\text{H}_3/4$	H_2	-Me	H_5	H_1
	$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ ¹¹⁸ / CCl_4	5,23 (M, 2H)	1,65 (D, 1H)	1,43 (D, 3H)	1,05 (M, 1H)	0,22 (D, 1H)
	$\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]/\text{D}_2\text{O}$ (CD_3) ₂ CO	5,00	-----	1,30	0,62	-0,22
		4,83	-----	1,16	0,20	-0,59
		(M, 2H)		(M, 4H)	(M, 1H)	(D, 1H)
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Ru}(\text{CO})_3$ ¹¹⁹ / CDCl_3	5,52	3,33	1,83		
	$\text{Na}[\text{C}_6\text{H}_8\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CN}]/\text{D}_2\text{O}$ (CD_3) ₂ CO	5,39	2,97	1,72		
		5,05	2,60	1,56		
		(M, 2H)	(M, 2H)	(M, 4H)		
	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_3$ ¹²⁰ / CDCl_3	5,12 (M, 2H)	-----	1,81 - 0,86 (M, 7H)	-----	0,20 (D, 1H)
	$\text{Na}[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]/\text{D}_2\text{O}$ (CD_3) ₂ CO	5,04	1,70	- 0,70	0,47	-0,35
		4,90	1,60	- 0,88	0,12	-0,60
		(M, 2H)	(M, 2H)	(M, 6H)	(M, 1H)	(D, 1H)

Tab. 7 (Forts.):

Olefinligand	Verbindung/Solvens	Zuordnung und chemische Verschiebungen				
	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_3$	$^{121}/(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	$\text{H}_1/4$	$\text{H}_2/3$		
	$\text{Na}[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]/\text{D}_2\text{O}$	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	1,80	0,20		
			1,32	-0,34		
			1,05	-0,73		
			(D, 2H)	(D, 2H)		
	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Ru}(\text{CO})_3$	$^{122}/\text{CDCl}_3$	2,28	0,37		
	$\text{Na}[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CN}]/\text{D}_2\text{O}$	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	2,23	0,12		
			2,11	-0,16		
			(S, 6H)	(D, 2H)		
	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_3$	$^{123}/\text{CDCl}_3$	$\text{H}_1/4$	$\text{H}_5/6, \text{H}_9/10$	$\text{H}_7/8$	
	$\text{Na}[\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]/(\text{CD}_3)_2\text{CO}$		5,25	1,82	1,24	
			5,03	1,72	1,23	
			(M, 2H)	(M, 4H)	(M, 2H)	
	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Ru}(\text{CO})_3$	$^{124}/\text{C}_6\text{D}_6$	4,85	1,68	1,24	
	$\text{Na}[\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CN}]/(\text{CD}_3)_2\text{CO}$		5,05	1,81	1,29	
			(M, 2H)	(M, 4H)	(M, 2H)	

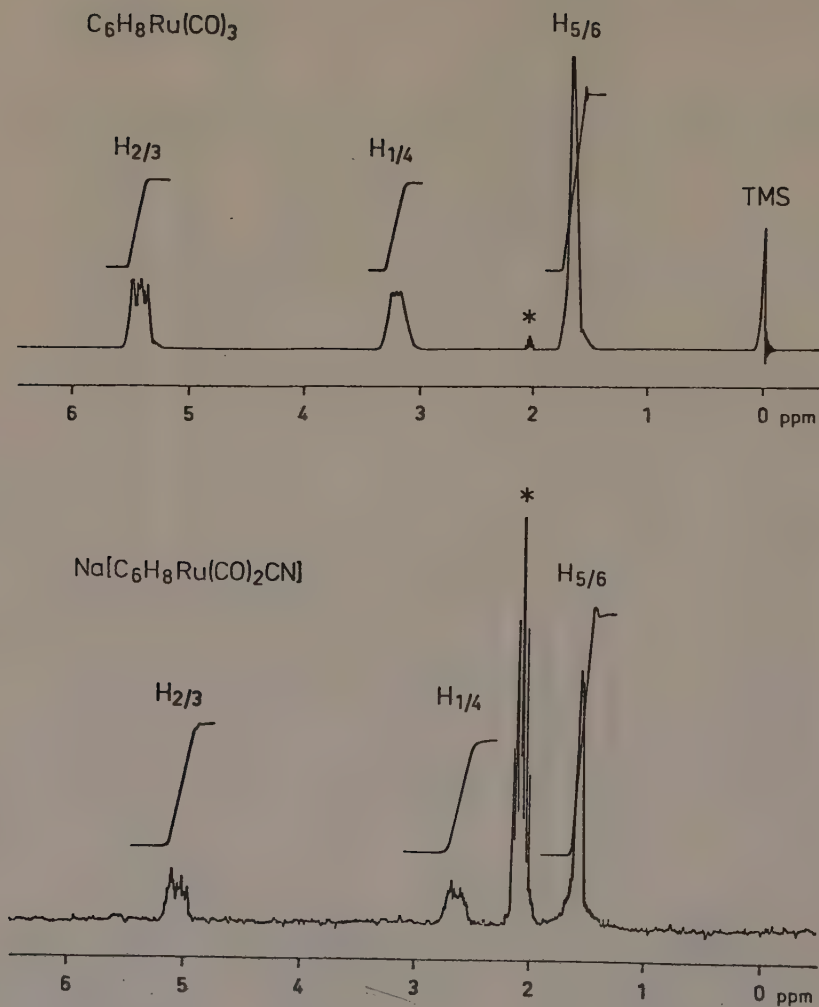


Abb. 1: ^1H -NMR-Spektren von $\text{C}_6\text{H}_8\text{Ru}(\text{CO})_3$ und $\text{Na}[\text{C}_6\text{H}_8\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CN}]$
 $[\text{C}_6\text{H}_8 = \text{Cyclohexa-1.3-dien}]$ in Aceton- d_6 (*)

erheblich mehr beeinflusst. Wegen des geringeren Abstandes dieser Protonen vom zentralen Metallatom kann sich dessen magnetische Anisotropie hier stärker auswirken. So erfahren sie eine Hochfeldverschiebung zwischen 0,5 und 1 ppm. Dagegen äußert sich die Änderung der Elektronendichte zwischen Metall und Olefin-Ligand bei den Protonen an den C - Atomen C₂ und C₃ nur in einer Verschiebung von 0,2 bis 0,4 ppm nach höherem Feld (Tab. 7, Abb. 1).

Bei einem Vergleich der Eisen- mit den entsprechenden Rutheniumverbindungen zeigen alle Signalgruppen bei den Rutheniumkomplexen eine Verschiebung nach tieferem Feld, die bis zu 0,6 ppm betragen kann.

1.3. Diskussion der ¹³C-NMR-Spektren

Die ¹³C-NMR-Spektren der neuen anionischen Verbindungen Na[olenM(CO)₂CN] mit M = Fe für olen = C₅H₈ (Penta-1.3-dien), C₆H₁₀ (2.3-Dimethylbutadien), C₇H₁₀ (Cyclohepta-1.3-dien) und M = Ru für olen = C₆H₈ (Cyclohexa-1.3-dien) sind für die Beschreibung der Struktur und des dynamischen Verhaltens in Lösung dieser Komplexe von großer Bedeutung.

So konnte bereits früher am Beispiel des C₆H₈Fe(CO)₂CNEt gezeigt werden, daß die Ergebnisse der ¹³C-NMR-Untersuchungen mit denjenigen der Röntgenstrukturanalyse ¹²⁵⁾ voll überein-

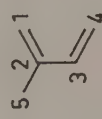
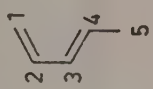
stimmen. Aus diesem Grund wurden deshalb nicht nur die ^{13}C -NMR-Spektren der oben genannten neuen Anion-Komplexe aufgenommen, sondern auch diejenigen der bereits früher publizierten Verbindungen $\text{Na}[\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CN}]$ ⁴⁴⁻⁴⁸⁾ mit C_4H_6 (Buta-1.3-dien), C_5H_8 (Isopren), C_6H_8 (Cyclohexa-1.3-dien) und C_8H_8 (Cyclooctatetraen) als Olefin-Liganden in die Untersuchungen mit einbezogen, da von diesen bisher keine Tieftemperaturmessungen vorlagen.

$\text{M}(\text{CO})_2\text{CN}^-$ -Teil [M = Fe, Ru]

Während in den ^{13}C -NMR-Spektren der genannten Verbindungen bei Temperaturen über 230 K für den $\text{M}(\text{CO})_2\text{CN}^-$ -Rest, der allen Anionen gemeinsam ist, in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{THF-d}_8$ (1 : 2) jeweils eine Linie für die CO- und CN^- -Gruppe auftritt, findet man mit Ausnahme des Cyclooctatetraen-Derivates unterhalb von 230 K bei sämtlichen anderen Komplexen eine Aufspaltung der CO-Signale (Tab. 8, Abb. 2). Die Isopren- und Pentadien-Verbindungen zeigen auch bei Raumtemperatur in einer Aceton- $\text{d}_6/\text{THF-d}_8$ (1 : 1)-Lösungsmittelmischung 2 CO-Signale (Tab. 9, Abb. 4), was mit dem speziellen dynamischen Verhalten dieser Komplexe, auf das später eingegangen wird, erklärt werden kann.

Damit zeigen die $[\text{olenM}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ -Anionen zunächst ein den $\text{olenM}(\text{CO})_3$ -Verbindungen [M = Fe, Ru] ¹²⁶⁻¹³³⁾ analoges Verhalten, wie es auch beim $\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNET}$ beschrieben wurde ¹²⁵⁾.

Tab. 8: ^{13}C -NMR-Spektren von $\text{Na}[\text{alenM}(\text{CO})_2\text{CN}]$ [$\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$] in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{THF}-d_8$ (1:2) bei verschiedenen Temperaturen; Kopplungskonstanten in [Hz] in Klammern

Verbindung	T(K)	Zuordnung und chemische Verschiebungen (δ) in ppm rel. TMS				
		CO	CN	$C_{1/4}$	$C_{2/3}$	
$\text{Na}[\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$ 	249	222,4	158,3	36,7 (T, 147)	85,0 (D, 157)	
	187	223,0 220,3	157,6	39,1 35,0	85,2 ^a	
$\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$ 	299	221,7	161,2	40,4 (T, 153)	100,1 (S)	C_4 34,3 (T, 153) C_5 24,3 (Q, 130)
	215	224,7 218,4	158,0	38,4 ^a	100,7 98,4	85,6 81,7 36,1 ^a ----- ^c
$\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$ 	299	222,5	160,1	36,5 (T, 164)	80,6 (D, 168)	C_4 50,7 (D, 160) C_5 20,0 (Q, 127)
	213	225,9 220,0	157,7	40,4 29,8	82,1 78,6	90,5 86,9 54,5 46,9

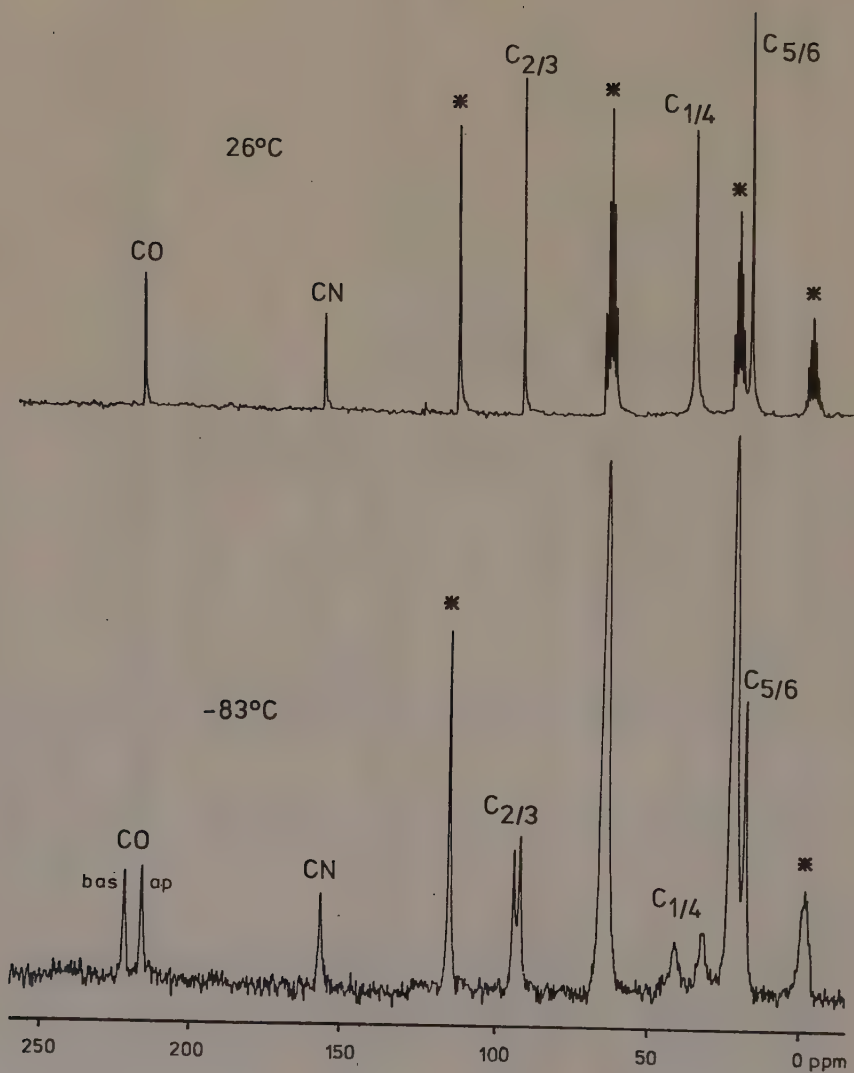


Abb. 2: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von $\text{Na}[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$ [C_6H_{10} = 2.3-Dimethylbutadien] in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{THF-d}_8$ (1:2) (*) bei 26°C und -83°C

Das Auftreten von 2 CO-Signalen gleicher Intensität in den Tieftemperaturspektren der Komplexe mit C_4H_6 (Butadien), C_6H_8 (Cyclohexadien), C_6H_{10} (2.3-Dimethylbutadien) und C_7H_{10} (Cycloheptadien) läßt sich in Übereinstimmung mit den Röntgenstrukturen von $C_4H_6Fe(CO)_3$ ¹³⁴⁾ und $C_6H_8Fe(CO)_2CNEt$ ¹²⁵⁾ damit erklären, daß die beiden CO-Gruppen in der quadratisch-pyramidalen Umgebung des Zentralmetalls je eine basale und eine apikale Position einnehmen.

Da das C_5H_8 (Isopren) und das C_5H_8 (Penta-1.3-dien) im Gegensatz zu den anderen Olefin-Liganden keine Spiegelebene (σ_v) besitzen, sind bei tiefen Temperaturen formal zwei Isomere mit apikalem CO-Liganden möglich (Abb. 3), woraus sich für die CO- und CN^- -Gruppen insgesamt 3 bzw. 2 magnetisch nicht äquivalente Positionen ergeben.

Tatsächlich beobachtet man in einem Aceton- d_6 /THF- d_8 -

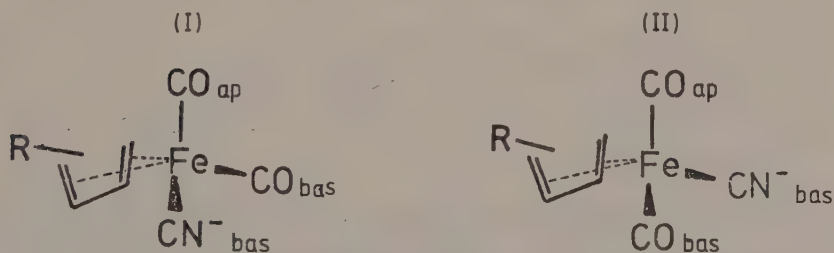


Abb. 3: Isomere von $[C_5H_8Fe(CO)_2CN]^-$ [C_5H_8 = Isopren, Penta-1.3-dien] bei tiefer Temperatur

Gemisch unterhalb von 213 K im Falle des Isopren-Derivates 4 und im Falle der Penta-1.3-dien-Verbindung 5 Signale für die CO- und CN^- -Liganden (Tab. 9, Abb. 4). Vermißt man die Komplexe bei gleichen Temperaturen dagegen in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{THF-d}_8$, so findet man nur insgesamt 3 Signale (Tab. 8). Damit zeigt sich, daß die Koaleszenztemperaturen für den CO-Austausch Lösungsmittelabhängig sind.

Weiterhin geht aus den chemischen Verschiebungen der 3 CO-Signale bei dem Penta-1.3-dien-Derivat hervor, daß die Austauschprozesse zwischen den beiden basalen Positionen der quadratischen Pyramide bzw. den apikalen und basalen Positionen unterschiedliche Koaleszenztemperaturen besitzen (Tab. 9). Während nämlich der Austauschvorgang für das apikal stehende CO aufgrund der größeren Frequenzdifferenz von $\nu_{\text{ap}}^{\text{CO}}$ zu $\nu_{\text{bas}}^{\text{CO}}$ im Falle der Penta-1.3-dien-Verbindung bereits bei 230 K zu einem scharfen Signal führt, erhält man für den CO- bzw. CN^- -Liganden in den basalen Stellungen wegen der wesentlich geringeren Frequenzdifferenz erst bei 212 K jeweils 2 scharfe Linien. Die relativen Intensitäten verhalten sich dabei wie 1 : 1 : 2 : 1 : 1 [$^{13}\text{CO}_{\text{bas(I)}}$: $^{13}\text{CO}_{\text{bas(II)}}$: $^{13}\text{CO}_{\text{ap}}$: $^{13}\text{CN}_{\text{bas(II)}}$: $^{13}\text{CN}_{\text{bas(I)}}$].

Die chemischen Verschiebungen für die CO-Resonanzsignale liegen bei sämtlichen Olefin-cyano-dicarbonylferrat-Anionen in dem für Eisencarbonyl-Verbindungen typischen Bereich. Im Falle des Rutheniumkomplexes $\text{Na}[\text{C}_6\text{H}_8\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CN}]$ sind die entsprechenden CO-Signale um jeweils ca. 14 ppm nach höherem

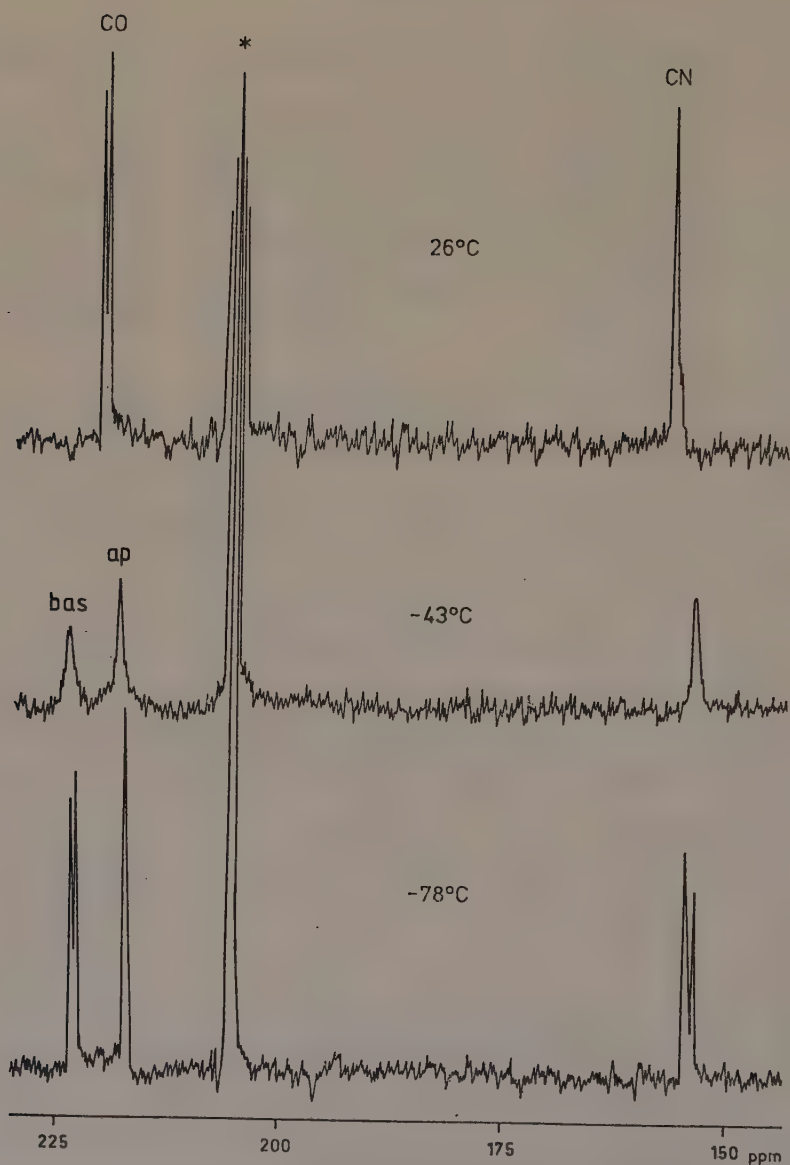


Abb. 4: Temperaturabhängigkeit der ^{13}CO - und ^{13}CN -Signale von $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$ [C_5H_8 = Penta-1.3-dien], Solvens (*)

Feld verschoben, was auf die geringere s-Elektronendichte infolge des größeren Ru - C - Abstandes zurückzuführen ist. Die Lage des ^{13}CN -Resonanzsignals zeigt einerseits den anionischen Charakter und andererseits eindeutig die M - CN - Verknüpfung dieses Liganden.

Dien-Teil

Sämtlichen Anionen ist neben dem $\text{M}(\text{CO})_2\text{CN}^-$ -Rest der Dien-Teil $\text{C}_1 - \text{C}_4$ im olefinischen Liganden gemeinsam. Die 4 acyclischen und 3 cyclischen Olefin-Liganden unterscheiden sich formal durch verschiedene, am Butadiengerüst gebundene gesättigte Kohlenstoffgruppierungen, die nicht an der Koordination des Metalls beteiligt sind. Auf die Ausnahmestellung des C_8H_8 hinsichtlich der Koordination sei ausdrücklich hingewiesen. Die Zuordnung der einzelnen Ligandsignale konnte mit Hilfe der nicht entkoppelten Spektren getroffen werden.

Die chemischen Verschiebungen sowie die Kopplungskonstanten (Tab. 8, 9) liegen in dem für Olefin-Metallkomplexe erwarteten Bereich, wobei speziell die inneren C-Atome des Dien-Teiles $\text{C}_{2/3}$ stets bei tieferem Feld als die äußeren C-Atome $\text{C}_{1/4}$ erscheinen. Damit erweisen sich sämtliche neue Anionen $[\text{dienM}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ [$\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$] als typische Vertreter der Dien-eisen- bzw. -ruthenium-carbonyl-Komplexe.

Gegenüber den Spektren bei Raumtemperatur erhöht sich in den Tieftemperaturspektren die Anzahl der Linien für die C-

Atome der Olefin-Liganden. Dabei ist in einigen Fällen eine Verdopplung der Signale zu beobachten (Tab. 8, 9, Abb. 2).

Bei den Anionen mit Butadien, Cyclohexa-1.3-dien, 2.3-Dimethylbutadien, Cyclohepta-1.3-dien und Cyclooctatetraen, deren Olefin-Liganden eine Spiegelebene besitzen, sind infolge des langsameren Austauschprozesses bei tiefen Temperaturen sämtliche C-Atome dieser Liganden nicht mehr äquivalent und sollten demnach unterschiedliche chemische Verschiebungen zeigen.

Tatsächlich beobachtet man in nahezu allen Fällen eine Signalverdopplung für die Kohlenstoffatome $C_1 - C_4$, während $C_5 - C_7$ meist keine Signalaufspaltung zeigen. Lediglich beim Butadien-Derivat tritt für $C_{2/3}$ nur eine breite Linie auf.

Das Auftreten von 2 Signalen für den C_8H_8 -Ring beim $[C_8H_8Fe(CO)_2CN]^-$ -Anion ist allerdings nicht auf das Ausfrieren des CO-Austausches zurückzuführen, sondern auf die langsamere haptotrope 1.2-Verschiebung, die bei diesen Temperaturen eine Resonanzlinie für den komplexierten und eine für den nicht koordinierten Dien-Teil des C_8H_8 -Systems ergibt. Dies bestätigt die Sonderstellung dieses Komplexes in der Reihe der Dien-eisencarbonyl-Verbindungen hinsichtlich des fluktuellen Verhaltens des Cyclooctatetraen-Ringes ^{135, 136}).

Bei den Isopren- und Penta-1.3-dien-Derivaten, deren Olefinsysteme keine Spiegelebene besitzen, zeigt sich in den Tieftemperaturspektren für die ^{13}C -Resonanzen der Dien-Liganden ein

den ^{13}CO - und ^{13}CN -Signalen analoges Verhalten. Infolge der zusätzlichen Isomeriemöglichkeit gemäß Abb. 3 (S. 27) sind für die 5 C-Atome insgesamt 10 Signale in den $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -Spektren dieser Komplexe zu erwarten, die im Falle des Anions mit Penta-1.3-dien bei 212 K tatsächlich beobachtet werden (Tab. 9). Beim $[\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ [C_5H_8 = Isopren] wurden wahrscheinlich die Koaleszenztemperaturen für die C-Atome C_1 , C_4 und C_5 nicht ganz erreicht.

Dynamisches Verhalten

Verschiedene Arbeitskreise haben sich in den letzten Jahren mit den ^{13}C -NMR-Spektren von Polyen-eisentricarbonyl- bzw. phosphinsubstituierten Polyen-eisencarbonyl-Komplexen und deren fluktuierendem Verhalten beschäftigt (126-133, 137-148). Dabei werden für den Ligandenaustausch 3 Prozesse diskutiert, nämlich eine Drehung des Dien- bzw. $\text{Fe}(\text{CO})_3$ - oder $\text{Fe}(\text{CO})_{3-x}\text{L}_x$ -Restes [L = P-Ligand, $x = 1-3$] (127, 146, 148), eine Art Berry-Pseudorotation (128, 149) und eine Turnstile-Rotation (150). Inwieweit das dynamische Verhalten der neuen $[\text{olenM}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ -Anionen [M = Fe, Ru] durch einen dieser Mechanismen zu beschreiben ist, soll nun anhand ihrer ^{13}C -NMR-Spektren untersucht werden.

Dazu wurden zunächst die $\Delta G^\ddagger$ -Werte auf der Basis der temperaturabhängigen ^{13}CO -Signale bestimmt (Tab. 10), wobei die Annahme von $\Delta S^\ddagger = 0$ dadurch gerechtfertigt scheint, daß an

Tab. 10: Koaleszenztemperaturen und Aktivierungsparameter des CO-Austausches in einigen neuen Olefin-cyano-dicarbonylmetallaten des Eisens und Rutheniums

Olefinligand	Komplex	T_c (K)	$\Delta G_c^\ddagger$ (kcal/mol)
Butadien	$\text{Na}[\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$	198	9,1
Isopren	$\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$	230	10,7
Penta-1.3-dien	$\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$	223	10,3
Cyclohexa-1.3-dien	$\text{Na}[\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$	192	8,9
	$\text{Na}[\text{C}_6\text{H}_8\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CN}]$	245	11,5
Cyclohepta-1.3-dien	$\text{Na}[\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$	228	10,6

Olefin-eisentricarbonylen eine gute Übereinstimmung zwischen den nach der Eyring-Gleichung ¹⁵¹⁾ berechneten und den näherungsweise ermittelten Aktivierungsparametern besteht ¹³¹⁾.

Bei den Olefin-cyano-dicarbonylferraten zeigen sich nur relativ geringe Unterschiede in den $\Delta G^\ddagger$ -Werten (Tab. 10). Geht man vom Komplex mit dem einfachsten Olefingerüst, dem Butadien, aus, so zeigt sich, daß zusätzliche Methylgruppen, beispielsweise bei den C_5H_8 -Derivaten, die Energiebarriere um ca. 1,2 - 1,6 kcal/mol erhöhen.

Den kleinsten $\Delta G^\ddagger$ -Wert von 8,9 kcal/mol findet man beim $\text{Na}[\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$, was in gutem Einklang mit dem beim Komplex $\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ gefundenen $\Delta G^\ddagger$ -Wert von 9,2 kcal/mol ¹³¹⁾ steht,

Tab. 11: Aktivierungsparameter des CO-Austausches von
Olefin-metallcarbonyl-Verbindungen

Olefinligand	Komplex	$\Delta G_c^\ddagger$ (kcal/mol)	Lit.
Butadien	$C_4H_6Fe(CO)_3$	10,0	131)
	$C_4H_6Fe(CO)_2PF_3$	6,7	144)
	$C_4H_6Fe(CO)(PF_3)_2$	8,8	144)
	$C_4H_6Fe(CO)_2CNSiMe_3$	9,8	152)
	$C_4H_6Fe(CO)_2CNGeMe_3$	10,0	152)
	$C_4H_6Fe(CO)_2CNSnMe_3$	10,1	152)
Penta-1.3-dien	$C_5H_8Fe(CO)_2CNSiMe_3$	10,8	152)
	$C_5H_8Fe(CO)_2CNGeMe_3$	10,9	152)
	$C_5H_8Fe(CO)_2CNSnMe_3$	11,0	152)
Cyclohexa-1.3-dien	$C_6H_8Fe(CO)_3$	9,2	131)
	$C_6H_8Fe(CO)_2PF_3$	7	145)
	$C_6H_8Fe(CO)_2CNSiMe_3$	8,4	152)
	$C_6H_8Fe(CO)_2CNGeMe_3$	8,6	152)
	$C_6H_8Fe(CO)_2CNSnMe_3$	8,9	152)
	$C_6H_8Ru(CO)_3$	11,6	147)
Cyclohepta-1.3-dien	$C_7H_{10}Fe(CO)_2CNSiMe_3$	10,3	152)
	$C_7H_{10}Fe(CO)_2CNGeMe_3$	10,4	152)
	$C_7H_{10}Fe(CO)_2CNSnMe_3$	10,5	152)

wie aus Tab. 10 und 11 zu ersehen ist.

Bemerkenswerterweise beobachtet man beim $[\text{C}_6\text{H}_8\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ -Anion im Vergleich zur entsprechenden Eisenverbindung einen um 2,6 kcal/mol deutlich höheren $\Delta G^\ddagger$ -Wert, der mit demjenigen des beim $\text{C}_6\text{H}_8\text{Ru}(\text{CO})_3$ ¹⁴⁷⁾ gefundenen gut übereinstimmt (Tab. 10, 11).

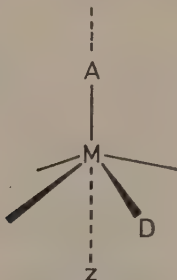
Daraus ergibt sich, daß bei Ersatz einer CO-Gruppe durch das isoelektronische CN^- -Anion die Energiebarriere für den Ligandenaustausch sowohl beim Eisenkomplex als auch bei der Rutheniumverbindung kaum beeinflusst wird.

Wie aus den beiden Tabellen hervorgeht, liegen die Energiebarrieren bei gleichen Olefinsystemen in den Anionen bis zu 1 kcal/mol niedriger als in den neutralen Isonitrilverbindungen $\text{oleinFe}(\text{CO})_2\text{CNR}$ [$\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3$] ¹⁵²⁾.

Das dynamische Verhalten dieser Olefin-cyano-dicarbonylmetallate des Eisens und Rutheniums wird somit, ebenso wie das der entsprechenden Isonitrilverbindungen, kaum durch sterische Effekte beeinflusst. Vielmehr spielen elektronische Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle, wie dies bei Komplexen mit nicht konjugierten Diensystemen beobachtet wurde ¹²⁸⁾. Mit der Elektronendichteverteilung läßt sich auch erklären, warum bei den $[\text{oleinM}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ -Anionen [$\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$] die CN^- -Gruppe stets eine basale Position einnimmt.

Sowohl nach der Polaritätsregel ^{153, 154)} als auch nach MO-Rechnungen von Hoffmann und Mitarbeitern ^{155, 156)} erwar-

tet man für pentakoordinierte d^8 -Metallkomplexe mit quadratisch-pyramidalen Geometrie, daß σ -Donor-Liganden (D) die basalen Positionen besetzen, da das HOMO-Orbital solcher ML_5 -Systeme eine hohe Elektronendichte in der z-Achse besitzt, während π -Acceptoren (A) demnach apikal stehen sollten:



Nachdem das σ -Donatorvermögen in der Reihe $CO < CNR < CN^-$ zunimmt, ist leicht zu erkennen, daß die Olefin-cyano-dicarbonylmetallate des Eisens und Rutheniums in Lösung eine konformative Ligandenanordnung mit basal stehendem CN^- bevorzugen.

Aus den ^{13}C -NMR-Spektren des Pentadien- und Isopren-Derivates $[C_5H_8Fe(CO)_2CN]^-$ geht hervor, daß der Ligandenaustausch in Lösung scheinbar so erfolgt, daß die cyclische Anordnung der 2 CO-Gruppen und des CN^- -Liganden im $Fe(CO)_2CN$ -Teil der Komplexe erhalten bleibt. In Abb. 5 sind dafür 3 mögliche Ligandenaustausch-Mechanismen gezeigt. Demnach wird sowohl bei der Berry-Pseudorotation (BPR) als auch bei der Turnstile-

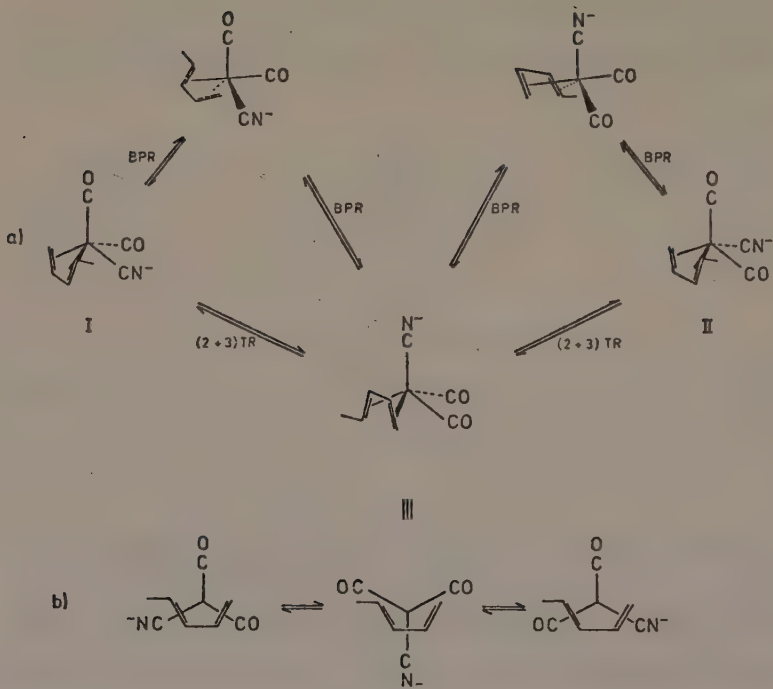


Abb.5: Mögliche Ligandenaustausch-Mechanismen bei den $[\text{olenM}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ -Anionen $[\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}]$, gezeigt am Beispiel des Penta-1.3-dien-Derivates $[\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$:

a) Berry-Pseudorotation (BPR) bzw. Turnstile-Rotation (TR)

b) Drehung des $\text{M}(\text{CO})_2\text{CN}^-$ -Teils relativ zum Dien

Rotation (TR) (Abb. 5a) bzw. der Rotation des $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}$ -Restes relativ zum Dien-Teil (Abb. 5b) ein Übergangszustand durchlaufen, bei dem das Diensystem in der quadratisch-pyramidalen Ligandenanordnung formal eine Drehung um 180° ausgeführt hat. Die ^{13}C -NMR-Spektren der hier diskutierten Komplexe geben jedoch keinen Hinweis auf einen solchen Übergangszustand mit apikal stehender Cyano-Gruppe.

Am Beispiel des Pentadien- und Isopren-Derivates zeigt sich, daß für den CO/CN^- -Ligandenaustausch ein BPR-Mechanismus deshalb unwahrscheinlich ist, weil dabei 2 trigonal-bipyramidale Übergangszustände durchlaufen werden (Abb. 5a), die für 1,3-Diene aufgrund der dabei auftretenden Winkeldeformationen ungünstig sind ¹²⁸).

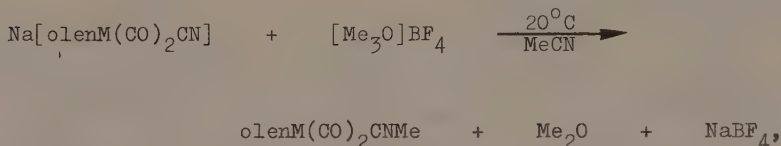
Da die Raumtemperaturspektren der in einer Aceton/THF-Mischung gelösten Komplexe $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$ [C_5H_8 = Isopren, Penta-1,3-dien] 2 scharfe CO-Signale zeigen (Tab. 9), müssen für die CO-Gruppen der beiden Isomere (Abb. 3, S. 27) 2 verschiedene Austauschvorgänge, nämlich $\text{CO}_{\text{ap}}-\text{CO}_{\text{bas}}(\text{I})$ und $\text{CO}_{\text{ap}}-\text{CO}_{\text{bas}}(\text{II})$, diskutiert werden. Dies ist nur unter Annahme eines (2 + 3)TR-Mechanismus möglich, bei dem sich die CN^- -Gruppe stets in einer basalen Position befindet.

Damit ist nachgewiesen, daß sich das dynamische Verhalten sämtlicher Oléfin-cyano-dicarbonylmetallate des Eisens und Rutheniums in Lösung nur durch einen (2 + 3)TR-Mechanismus beschreiben läßt.

2. Darstellung und Eigenschaften von $\text{olenM}(\text{CO})_2\text{CNMe}$

[olen: siehe Tab. 12, M = Fe, Ru]

Die neuen Olefin-monocyano-dicarbonylmetallate des Eisens und Rutheniums $[\text{olenM}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ (Tab. 5) lassen sich mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat gemäß ¹⁰²⁾,



[olen: siehe Tab. 12, M = Fe, Ru]

in die entsprechenden Olefin-dicarbonyl-methylisonitril-Komplexe überführen (Tab. 12), die in nahezu allen unpolaren Solvenzien sehr gut löslich sind und sich selbst in Lösung erst nach längerer Zeit zersetzen. Während die 3 Komplexe $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ [C_6H_{10} = 2.3-Dimethylbutadien] und $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ [C_7H_{10} = Cyclohepta-1.3-dien] bzw. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ [C_6H_{10} = 2.3-Dimethylbutadien] als gelbe bzw. elfenbeinfarbene Kristalle isolierbar sind, fallen die übrigen Verbindungen als Öle an, wobei - im Vergleich zu den Eisenkomplexen - die Rutheniumderivate die erwartete Farbaufhellung von gelb nach fahlgelb bis fast farblos zeigen.

Durch die Alkylierung der mit $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ dargestellten Cyano-carbonylmetallate (Tab. 5) lassen sich somit Isonitril-

Tab. 12: Neue Olefin-dicarbonyl-methylisonitril-Komplexe

Olefinligand	Isonitrilkomplex
Penta-1.3-dien	$C_5H_8Fe(CO)_2CNMe$
Cyclohexa-1.3-dien	$C_6H_8Ru(CO)_2CNMe$
Hexa-1.3-dien	$C_6H_{10}Fe(CO)_2CNMe$
2.3-Dimethylbutadien	$C_6H_{10}Fe(CO)_2CNMe$
	$C_6H_{10}Ru(CO)_2CNMe$
Cyclohepta-1.3-dien	$C_7H_{10}Fe(CO)_2CNMe$
	$C_7H_{10}Ru(CO)_2CNMe$
2.5-Dimethylhexa-1.3-dien	$C_8H_{14}Fe(CO)_2CNMe$

komplexe unter Erhalt der ursprünglichen Metall - Kohlenstoff - Bindung darstellen, was im übrigen auch Alper und Partis⁸⁵⁾ durch Übertragung der "Wittig-Reaktion" auf Metallcarbonyle gelang:



Jedoch war bei dieser Reaktion auch der Einbau einer zweiten Isonitrilgruppe zu beobachten. Zudem wurde das Reaktionsverhalten von olefinsubstituierten Metallcarbonylen bisher nicht untersucht.

Die Identifizierung der neuen Olefin-dicarbonyl-methylisonitril-metall(O)-Komplexe des Eisens und Rutheniums erfolgt analytisch, massen-, IR- und ^1H -NMR- sowie ^{13}C -NMR-spektroskopisch.

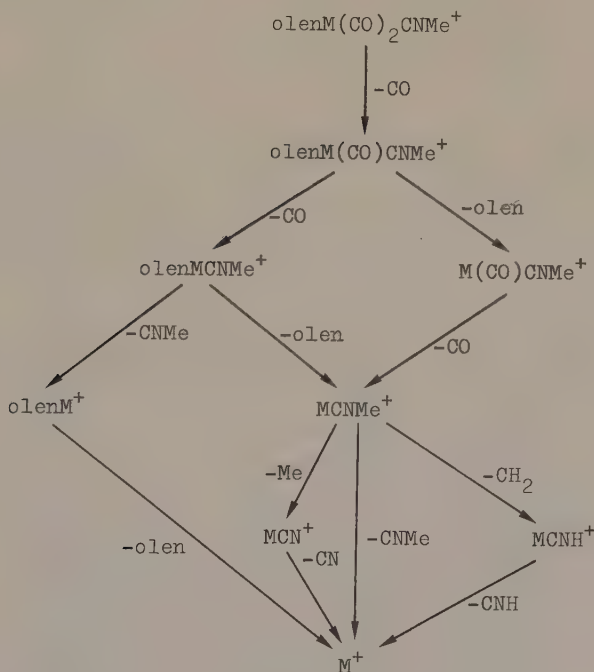
2.1. Diskussion der Massenspektren

In den Massenspektren ¹⁵⁷) sämtlicher Isonitrilkomplexe $\text{olenM}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ [olen: siehe Tab. 12; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$] wird das Molekülion mit hinreichender Intensität registriert und somit die zweifelsfreie Identifizierung der vermessenen Substanzen ermöglicht.

Abgesehen von den spezifischen Abbaureaktionen an den Olefin-Liganden, auf die noch näher eingegangen wird, läßt sich für sämtliche Verbindungen ein gemeinsames Fragmentierungsschema erstellen (Abb. 6).

Ausgehend vom jeweiligen Molekülion wird primär zunächst ein CO-Ligand eliminiert, woran sich dann der Verlust des zweiten CO-Moleküls oder auch des Olefins zu olenMCNMe^+ bzw. $\text{M}(\text{CO})\text{CNMe}^+$ anschließt. Beide Bruchstücke fragmentieren in der Folge zu MCNMe^+ weiter, das in zahlreichen Fällen das intensivste Ion des Spektrums darstellt. Es ist charakteristisch, daß in allen Fällen der Isonitril-Ligand erst abgespalten wird, wenn bereits beide CO-Gruppen eliminiert sind, was da-

Abb. 6: Gemeinsames Fragmentierungsschema von $\text{olenM}(\text{CO})_2\text{CNMe}^+$
 [M = Fe für olen = C_5H_8 (Penta-1.3-dien), C_6H_{10} (Hexa-1.3-dien), C_6H_{10} (2.3-Dimethylbutadien), C_7H_{10} (Cyclohepta-1.3-dien), C_8H_{14} (2.5-Dimethylhexa-1.3-dien);
 M = Ru für olen = C_6H_8 (Cyclohexa-1.3-dien), C_6H_{10} (2.3-Dimethylbutadien), C_7H_{10} (Cyclohepta-1.3-dien)]



rauf zurückzuführen ist, daß die CNMe-Liganden aufgrund ihres starken Donorcharakters die positive Ladung in ionisierten Komplexen stabilisieren können und daher weniger leicht als CO eliminiert werden ^{158, 159}). Dementsprechend werden Ionen des Typs olenM(CO)_2^+ und olenM(CO)^+ nicht beobachtet, während die Fragmente olenM(CO)CNMe^+ und olenMCNMe^+ mit bemerkenswerter Intensität auftreten.

Aus den Ionen olenMCNMe^+ bzw. MCNMe^+ wird der intakte Isonitril-Ligand abgespalten, was durch den entsprechenden metastabilen Übergang belegt werden kann (Tab. 13 - 18).

Von MCNMe^+ ausgehend wird die Fragmentierung des noch komplexgebundenen Isonitril-Liganden beobachtet, der durch Abspaltung von Me zu MCN^+ bzw. durch Abspaltung von CH_2 unter gleichzeitiger Wasserstoffumlagerung zu MCNH^+ abgebaut wird (Abb. 6).

Im folgenden wird insbesondere auf das olefinspezifische Fragmentierungsverhalten der vermessenen Methylisonitril-Komplexe eingegangen. Während die charakteristischen Fragmente und metastabilen Übergänge der Eisenverbindungen tabellarisch zusammengefaßt sind (Tab. 13 - 17), geben Abb. 7 - 9 die Massenspektren sowie Tab. 18 die metastabilen Übergänge der Rutheniumkomplexe wieder. Dabei wurden die relativen Intensitäten der angegebenen m/e-Werte auf ^{56}Fe bzw. ^{102}Ru bezogen und hinsichtlich ihrer Isotopenbeiträge korrigiert.

In Analogie zur Fragmentierung des $\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe(CO)}_3$ ¹⁶⁰) wird

Tab. 13: Charakteristische Fragmente und metastabile Übergänge
im Massenspektrum von $C_5H_8Fe(CO)_2CNMe^+$ [C_5H_8 = Penta-
1.3-dien]

m/e	Ion	rel.Int.	m/e	Ion	rel.Int.
221	$C_5H_8Fe(CO)_2CNMe^+$	9,4	123	$C_2H_2FeCNMe^+$	1,7
193	$C_5H_8Fe(CO)CNMe^+$	20,8	122	$C_5H_6Fe^+$	1,3
165	$C_5H_8FeCNMe^+$	48,1	121	$C_5H_5Fe^+$	2,6
164	$C_5H_7FeCNMe^+$	1,0	97	$FeCNMe^+$	100
162	$C_5H_5FeCNMe^+$	< 1	96	$C_3H_4Fe^+$	2,6
137	$C_3H_4FeCNMe^+$	< 1	84	$C_2H_4Fe^+$	< 1
	$Fe(CO)CNMe^+$,		83	$FeCNH^+$	1,3
125	$C_2H_4FeCNMe^+$	6,9	82	$FeCN^+, C_2H_2Fe^+$	7,9
124	$C_5H_8Fe^+$	10,1	56	Fe^+	24,7
m ^x Zerfall					
168,5	$C_5H_8Fe(CO)_2CNMe^+$	221	$\xrightarrow{-CO}$	$C_5H_8Fe(CO)CNMe^+$	193
141,0	$C_5H_8Fe(CO)CNMe^+$	193	$\xrightarrow{-CO}$	$C_5H_8FeCNMe^+$	165
119,0	$C_5H_7Fe^+$	123	$\xrightarrow{-2H}$	$C_5H_5Fe^+$	121
93,2	$C_5H_8FeCNMe^+$	165	$\xrightarrow{-CNMe}$	$C_5H_8Fe^+$	124
91,7	$C_5H_8FeCNMe^+$	165	$\xrightarrow{-C_3H_6}$	$C_2H_2FeCNMe^+$	123
75,3	$C_2H_4FeCNMe^+$	125	$\xrightarrow{-CO}$	$FeCNMe^+$	97
57,0	$C_5H_8FeCNMe^+$	165	$\xrightarrow{-C_5H_8}$	$FeCNMe^+$	97
54,2	$C_5H_8Fe^+$	124	$\xrightarrow{-C_3H_6}$	$C_2H_2Fe^+$	82
32,3	$FeCNMe^+$	97	$\xrightarrow{-CNMe}$	Fe^+	56

Tab. 14: Charakteristische Fragmente und metastabile Übergänge
im Massenspektrum von $C_6H_{10}Fe(CO)_2CNMe^+$ [C_6H_{10} = Hexa-
1.3-dien]

m/e	Ion	rel.Int.	m/e	Ion	rel.Int.
235	$C_6H_{10}Fe(CO)_2CNMe^+$	86,0	122	$C_5H_6Fe^+$	10,1
207	$C_6H_{10}Fe(CO)CNMe^+$	90,2	121	$C_5H_5Fe^+$	26,4
179	$C_6H_{10}FeCNMe^+$	100	110	$C_4H_6Fe^+$	42,1
163	$C_5H_6FeCNMe^+$	8,4	97	$FeCNMe^+$	93,0
162	$C_5H_5FeCNMe^+$	33,3	96	$C_3H_4Fe^+$	72,2
151	$C_4H_6FeCNMe^+$	19,4	83	$FeCNH^+$	12,3
138	$C_6H_{10}Fe^+$	87,4	82	$FeCN^+, C_2H_2Fe^+,$ $C_6H_{10}^+$	44,5
125	$Fe(CO)CNMe^+,$ $C_2H_4FeCNMe^+$	59,7	56	Fe^+	76,4

m^x	Zerfall			
182,3	$C_6H_{10}Fe(CO)_2CNMe^+$	235	$\xrightarrow{-CO}$	$C_6H_{10}Fe(CO)CNMe^+$ 207
154,7	$C_6H_{10}Fe(CO)CNMe^+$	207	$\xrightarrow{-CO}$	$C_6H_{10}FeCNMe^+$ 179
148,3	$C_6H_{10}FeCNMe^+$	179	$\xrightarrow{-CH_4}$	$C_5H_6FeCNMe^+$ 163
127,4	$C_6H_{10}FeCNMe^+$	179	$\xrightarrow{-C_2H_4}$	$C_4H_6FeCNMe^+$ 151
106,3	$C_6H_{10}FeCNMe^+$	179	$\xrightarrow{-CNMe}$	$C_6H_{10}Fe^+$ 138
87,7	$C_6H_{10}Fe^+$	138	$\xrightarrow{-C_2H_4}$	$C_4H_6Fe^+$ 110
66,8	$C_6H_{10}Fe^+$	138	$\xrightarrow{-C_3H_6}$	$C_3H_4Fe^+$ 96
52,5	$C_6H_{10}FeCNMe^+$	179	$\xrightarrow{-C_6H_{10}}$	$FeCNMe^+$ 97
32,3	$FeCNMe^+$	97	$\xrightarrow{-CNMe}$	Fe^+ 56
28,5	$C_4H_6Fe^+$	110	$\xrightarrow{-C_4H_6}$	Fe^+ 56

Tab. 15: Charakteristische Fragmente und metastabile Übergänge
im Massenspektrum von $C_6H_{10}Fe(CO)_2CNMe$ [C_6H_{10} = 2.3-Dimethylbutadien]

m/e	Ion	rel.Int.	m/e	Ion	rel.Int.
235	$C_6H_{10}Fe(CO)_2CNMe^+$	10,4	122	$C_5H_6Fe^+$	11,4
207	$C_6H_{10}Fe(CO)CNMe^+$	27,9	110	$C_4H_6Fe^+$	4,6
179	$C_6H_{10}FeCNMe^+$	92,9	97	$FeCNMe^+$	100
151	$C_4H_6FeCNMe^+$	7,1	96	$C_3H_4Fe^+$	9,6
138	$C_6H_{10}Fe^+$	39,3	82	$FeCN^+, C_2H_2Fe^+,$	4,3
125	$Fe(CO)CNMe^+,$	6,8	$C_6H_{10}^+$		
	$C_2H_4FeCNMe^+$		56	Fe^+	23,2
m^X			Zerfall		
182,3	$C_6H_{10}Fe(CO)_2CNMe^+$	235	$\xrightarrow{-CO}$	$C_6H_{10}Fe(CO)CNMe^+$	207
154,7	$C_6H_{10}Fe(CO)CNMe^+$	207	$\xrightarrow{-CO}$	$C_6H_{10}FeCNMe^+$	179
127,4	$C_6H_{10}FeCNMe^+$	179	$\xrightarrow{-C_2H_4}$	$C_4H_6FeCNMe^+$	151
107,8	$C_6H_{10}Fe^+$	138	$\xrightarrow{-CH_4}$	$C_5H_6Fe^+$	122
106,3	$C_6H_{10}FeCNMe^+$	179	$\xrightarrow{-CNMe}$	$C_6H_{10}Fe^+$	138
87,7	$C_6H_{10}Fe^+$	138	$\xrightarrow{-C_2H_4}$	$C_4H_6Fe^+$	110
75,3	$Fe(CO)CNMe^+$	125	$\xrightarrow{-CO}$	$FeCNMe^+$	97
66,8	$C_6H_{10}Fe^+$	138	$\xrightarrow{-C_3H_6}$	$C_3H_4Fe^+$	96
62,3	$C_4H_6FeCNMe^+$	151	$\xrightarrow{-C_4H_6}$	$FeCNMe^+$	97
52,5	$C_6H_{10}FeCNMe^+$	179	$\xrightarrow{-C_6H_{10}}$	$FeCNMe^+$	97
32,7	$C_3H_4Fe^+$	96	$\xrightarrow{-C_3H_4}$	Fe^+	56
32,3	$FeCNMe^+$	97	$\xrightarrow{-CNMe}$	Fe^+	56
28,5	$C_4H_6Fe^+$	110	$\xrightarrow{-C_4H_6}$	Fe^+	56

Tab. 16: Charakteristische Fragmente und metastabile Übergänge
im Massenspektrum von $C_8H_{14}Fe(CO)_2CNMe^+$ [C_8H_{14} = 2.5-Dimethylhexa-1.3-dien]

m/e	Ion	rel.Int.	m/e	Ion	rel.Int.
263	$C_8H_{14}Fe(CO)_2CNMe^+$	17,5	148	$C_7H_8Fe^+$	15,3
235	$C_8H_{14}Fe(CO)CNMe^+$	37,1	138	$C_6H_{10}Fe^+$	18,8
207	$C_8H_{14}FeCNMe^+$	100	137	$C_3H_4FeCNMe^+$	8,8
205	$C_8H_{12}FeCNMe^+$	17,9		$Fe(CO)CNMe^+$,	
203	$C_8H_{10}FeCNMe^+$	42,3	125	$C_2H_4FeCNMe^+$	7,0
189	$C_7H_8FeCNMe^+$	11,4	124	$C_5H_8Fe^+$	26,6
179	$C_6H_{10}FeCNMe^+$	12,2	110	$C_8H_{14}^+$, $C_4H_6Fe^+$	24,0
166	$C_8H_{14}Fe^+$	36,2	97	$FeCNMe^+$	98,2
165	$C_5H_8FeCNMe^+$	10,9	96	$C_3H_4Fe^+$	18,8
164	$C_8H_{12}Fe^+$	1,3	84	$C_2H_4Fe^+$	4,4
162	$C_8H_{10}Fe^+$	18,8	82	$FeCN^+$, $C_2H_2Fe^+$	7,4
151	$C_4H_6FeCNMe^+$	11,4	56	Fe^+	43,2

m^x	Zerfall			
210,0	$C_8H_{14}Fe(CO)_2CNMe^+$	263	$\xrightarrow{-CO}$	$C_8H_{14}Fe(CO)CNMe^+$ 235
199,1	$C_8H_{14}FeCNMe^+$	207	$\xrightarrow{-4H}$	$C_8H_{10}FeCNMe^+$ 203
182,3	$C_8H_{14}Fe(CO)CNMe^+$	235	$\xrightarrow{-CO}$	$C_8H_{14}FeCNMe^+$ 207
174,3	$C_8H_{12}FeCNMe^+$	205	$\xrightarrow{-CH_4}$	$C_7H_8FeCNMe^+$ 189
154,8	$C_8H_{14}FeCNMe^+$	207	$\xrightarrow{-C_2H_4}$	$C_6H_{10}FeCNMe^+$ 179
133,1	$C_8H_{14}FeCNMe^+$	207	$\xrightarrow{-CNMe}$	$C_8H_{14}Fe^+$ 166
131,5	$C_8H_{14}FeCNMe^+$	207	$\xrightarrow{-C_2H_6}$	$C_5H_8FeCNMe^+$ 165
127,4	$C_6H_{10}FeCNMe^+$	179	$\xrightarrow{-C_2H_4}$	$C_4H_6FeCNMe^+$ 151
114,7	$C_8H_{14}Fe^+$	166	$\xrightarrow{-C_2H_4}$	$C_6H_{10}Fe^+$ 138
32,3	$FeCNMe^+$	97	$\xrightarrow{-CNMe}$	Fe^+ 56

Tab. 17: Charakteristische Fragmente und metastabile Übergänge
im Massenspektrum von $C_7H_{10}Fe(CO)_2CNMe$ [C_7H_{10} = Cyclo-
hepta-1.3-dien]

m/e	Ion	rel.Int.	m/e	Ion	rel.Int.
247	$C_7H_{10}Fe(CO)_2CNMe^+$	7,6	125	$Fe(CO)CNMe^+$,	20,6
219	$C_7H_{10}Fe(CO)CNMe^+$	70,6		$C_2H_4FeCNMe^+$	
191	$C_7H_{10}FeCNMe^+$	64,7	122	$C_5H_6Fe^+$	32,9
189	$C_7H_8FeCNMe^+$	100	121	$C_5H_5Fe^+$	20,0
175	$C_6H_6FeCNMe^+$	2,9	111	$CH_2FeCNMe^+$	58,8
163	$C_5H_6FeCNMe^+$	15,3	97	$FeCNMe^+$	70,6
162	$C_5H_5FeCNMe^+$	10,6	91	$C_7H_7^+$	31,8
150	$C_7H_{10}Fe^+$	17,6	83	$FeCNH^+$	5,9
149	$C_7H_9Fe^+$	58,8	82	$FeCN^+, C_2H_2Fe^+$	15,9
148	$C_7H_8Fe^+$	70,6	70	CH_2Fe^+	22,9
134	$C_6H_6Fe^+$	70,6	56	Fe^+	64,7
m^x	Zerfall				
194,2	$C_7H_{10}Fe(CO)_2CNMe^+$	247	$\xrightarrow{-CO}$	$C_7H_{10}Fe(CO)CNMe^+$	219
166,6	$C_7H_{10}Fe(CO)CNMe^+$	219	$\xrightarrow{-CO}$	$C_7H_{10}Fe(CO)CNMe^+$	191
140,6	$C_7H_8FeCNMe^+$	189	$\xrightarrow{-C_2H_2}$	$C_5H_6FeCNMe^+$	163
117,8	$C_7H_{10}FeCNMe^+$	191	$\xrightarrow{-CNMe}$	$C_7H_{10}Fe^+$	150
100,6	$C_7H_8Fe^+$	148	$\xrightarrow{-C_2H_2}$	$C_5H_6Fe^+$	122
75,3	$Fe(CO)CNMe^+$	125	$\xrightarrow{-CO}$	$FeCNMe^+$	97
33,1	$C_7H_8Fe^+$	148	$\xrightarrow{-C_6H_6}$	CH_2Fe^+	70
32,3	$FeCNMe^+$	97	$\xrightarrow{-CNMe}$	Fe^+	56

Abb. 7: Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von $C_6H_8Ru(CO)_2CNMe$ [C_6H_8 = Cyclohexa-1.3-dien]

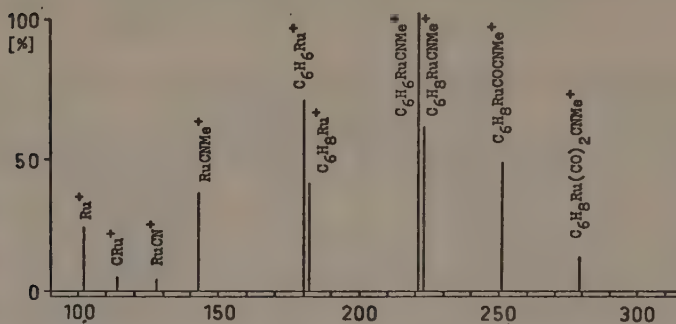


Abb. 8: Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von $C_6H_{10}Ru(CO)_2CNMe$ [C_6H_{10} = 2.3-Dimethylbutadien]

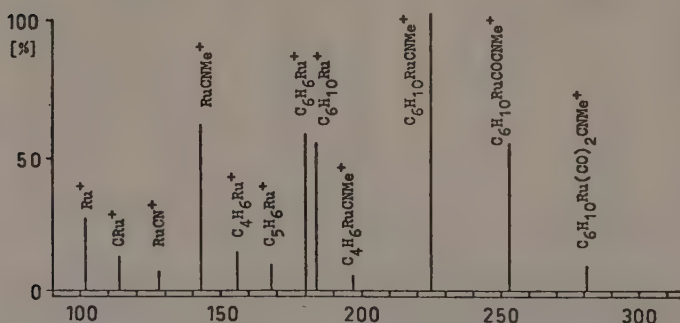
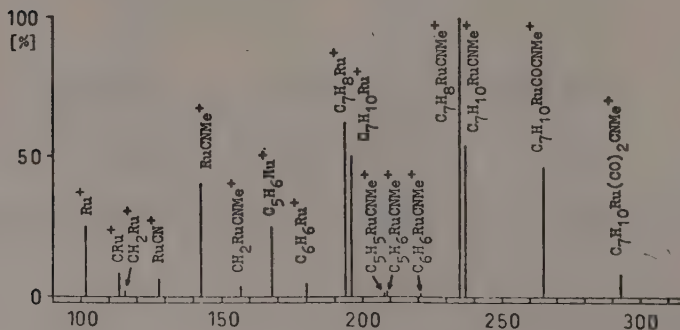


Abb. 9: Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von $C_7H_{10}Ru(CO)_2CNMe$ [C_7H_{10} = Cyclohepta-1.3-dien]



Tab. 18: Metastabile Übergänge in den Massenspektren von
 $\text{olenRu(CO)}_2\text{CNMe}$ [olen = C_6H_8 , C_6H_{10} , C_7H_{10}]

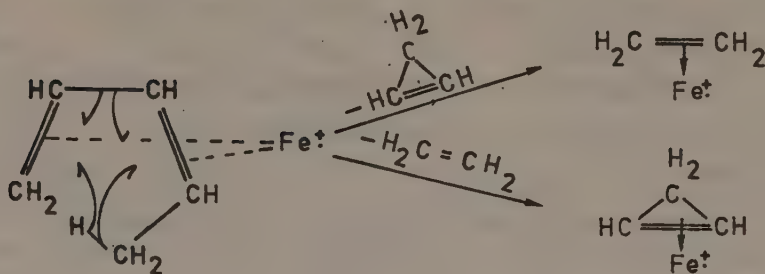
$\text{C}_6\text{H}_8\text{Ru(CO)}_2\text{CNMe}$ [C_6H_8 = Cyclohexa-1.3-dien]					
m^x	Zerfall				
225,8	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Ru(CO)}_2\text{CNMe}^+$	279	$\xrightarrow{-\text{CO}}$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Ru(CO)CNMe}^+$	251
198,1	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Ru(CO)CNMe}^+$	251	$\xrightarrow{-\text{CO}}$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{RuCNMe}^+$	223
196,1	$\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru(CO)CNMe}^+$	249	$\xrightarrow{-\text{CO}}$	$\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCNMe}^+$	221
146,6	$\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCNMe}^+$	221	$\xrightarrow{-\text{CNMe}}$	$\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}^+$	180
72,8	RuCNMe^+	143	$\xrightarrow{-\text{CNMe}}$	Ru^+	102
57,8	$\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}^+$	180	$\xrightarrow{-\text{C}_6\text{H}_6}$	Ru^+	102

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Ru(CO)}_2\text{CNMe}$ [C_6H_{10} = 2.3-Dimethylbutadien]					
m^x	Zerfall				
227,8	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Ru(CO)}_2\text{CNMe}^+$	281	$\xrightarrow{-\text{CO}}$	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Ru(CO)CNMe}^+$	253
200,1	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Ru(CO)CNMe}^+$	253	$\xrightarrow{-\text{CO}}$	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{RuCNMe}^+$	225
153,4	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Ru}^+$	184	$\xrightarrow{-\text{CH}_4}$	$\text{C}_5\text{H}_6\text{Ru}^+$	168
66,7	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Ru}^+$	156	$\xrightarrow{-\text{C}_4\text{H}_6}$	Ru^+	102

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Ru(CO)}_2\text{CNMe}$ [C_7H_{10} = Cyclohepta-1.3-dien]					
m^x	Zerfall				
239,7	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Ru(CO)}_2\text{CNMe}^+$	293	$\xrightarrow{-\text{CO}}$	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Ru(CO)CNMe}^+$	265
212,0	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Ru(CO)CNMe}^+$	265	$\xrightarrow{-\text{CO}}$	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{RuCNMe}^+$	237
185,9	$\text{C}_7\text{H}_8\text{RuCNMe}^+$	235	$\xrightarrow{-\text{C}_2\text{H}_2}$	$\text{C}_5\text{H}_6\text{RuCNMe}^+$	209
69,4	$\text{C}_7\text{H}_8\text{Ru}^+$	194	$\xrightarrow{-\text{C}_6\text{H}_6}$	CH_2Ru^+	116

auch beim Penta-1.3-dien-Derivat $C_5H_8Fe(CO)_2CNMe$ (Tab. 13) die Abspaltung von Cyclopropen und Äthylen aus $C_5H_8FeCNMe^+$ beobachtet, wobei der jeweiligen Eliminierung eine Wasserstoffumlagerung im Sinne von Abb. 10 vorausgeht.

Abb. 10: Fragmentierung von $C_5H_8Fe^+$ zu $C_3H_4Fe^+$ bzw. $C_2H_4Fe^+$
[C_5H_8 = Penta-1.3-dien]



Daß entsprechend strukturierte, offenkettige Olefine unter Teilfragmentierung und gleichzeitiger Aromatisierung einen Ringschluß eingehen können, wird nicht nur im Massenspektrum von $C_5H_8Fe(CO)_2CNMe$, sondern auch im Falle des Hexa-1.3-dien-Komplexes $C_6H_{10}Fe(CO)_2CNMe$ (Tab. 14) beobachtet. Ausgehend vom $C_5H_8Fe^+$ führt die Eliminierung von Wasserstoff zum komplexgebundenen Cyclopentadienyl-Ring (Abb. 11). Im Falle von $C_6H_{10}Fe^+$ [C_6H_{10} = Hexa-1.3-dien] ist dagegen zusätzlich die Abspaltung der endständigen Methylgruppe notwendig (Abb. 12).

Abb. 11: Zerfall von $C_5H_8Fe^+$ zu $C_5H_5Fe^+$ [C_5H_8 = Penta-1.3-dien]

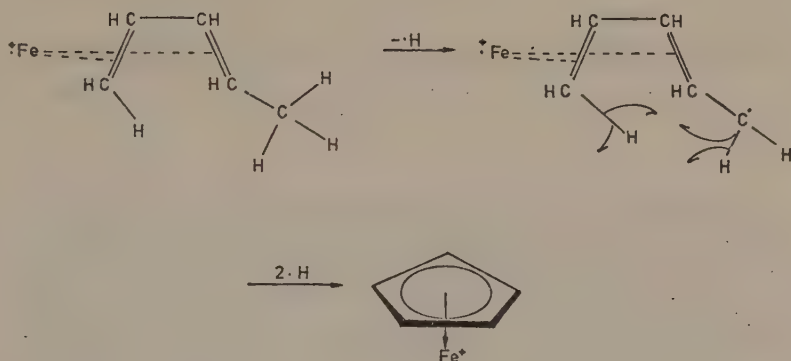
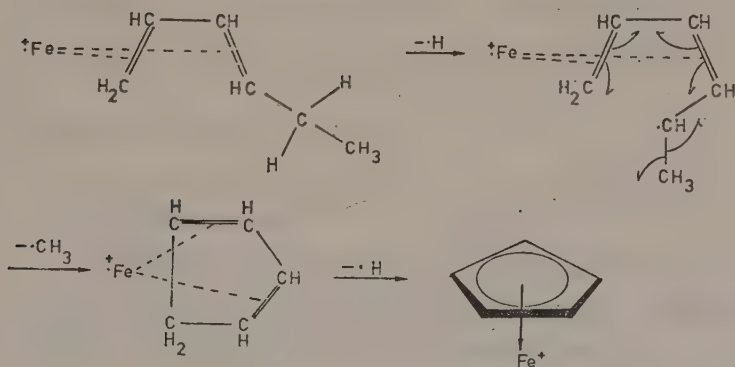


Abb. 12: Zerfall von $C_6H_{10}Fe^+$ zu $C_5H_5Fe^+$ [C_6H_{10} = Hexa-1.3-dien]



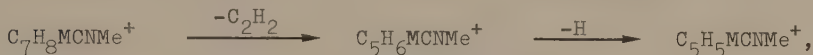
Während bei der Eliminierung von C_2H_4 aus $C_6H_{10}FeCNMe^+$ [C_6H_{10} = Hexa-1.3-dien] zu $C_4H_6FeCNMe^+$ dem Bindungsbruch mit Sicherheit eine Wasserstoffumlagerung vorausgeht, ist der entsprechende Abbauprozess bei den 2,3-Dimethylbutadien-Derivaten $C_6H_{10}M(CO)_2CNMe$ [$M = Fe, Ru$] nicht analog deutbar (Tab. 15, Abb. 8).

Im Vergleich zu den bisher diskutierten Komplexen gestaltet sich das Fragmentierungsverhalten von $C_8H_{14}Fe(CO)_2CNMe$ trotz zahlreicher metastabiler Übergänge (Tab. 16) wesentlich unübersichtlicher. Wegen der Struktur des Olefin-Liganden laufen hier nämlich verschiedene Abbaureaktionen nebeneinander ab, was eine entsprechend große Zahl von Spaltprodukten zur Folge hat.

Bei den vermessenen Methylisonitril-Verbindungen mit cyclischen Olefin-Liganden sind die Spektren von $C_6H_8Ru(CO)_2CNMe$ [C_6H_8 = Cyclohexa-1.3-dien] (Abb. 7) und $C_7H_{10}M(CO)_2CNMe$ [C_7H_{10} = Cyclohepta-1.3-dien, $M = Fe, Ru$] (Tab. 17, Abb. 9) dadurch gekennzeichnet, daß die Olefine durch Eliminierung von Wasserstoff dann zusätzliche Koordinationsmöglichkeiten ausbilden ¹⁶⁰⁻¹⁶²), wenn das Zentralmetall zunehmend koordinativ ungesättigt wird. Dementsprechend entstehen aus $C_6H_8RuCNMe^+$, $C_6H_8Ru^+$ bzw. $C_7H_{10}MCNMe^+$ und $C_7H_{10}M^+$ [$M = Fe, Ru$] die wasserstoffärmeren Fragmente $C_6H_6RuCNMe^+$, $C_6H_6Ru^+$ bzw. $C_7H_8MCNMe^+$ und $C_7H_8M^+$.

Während $C_6H_6RuCNMe^+$ und $C_6H_6Ru^+$ in einfacher Weise unter

Eliminierung von C_6H_6 weiterfragmentieren, wird im Falle von $C_7H_8MCNMe^+$ und $C_7H_8M^+$ gemäß,



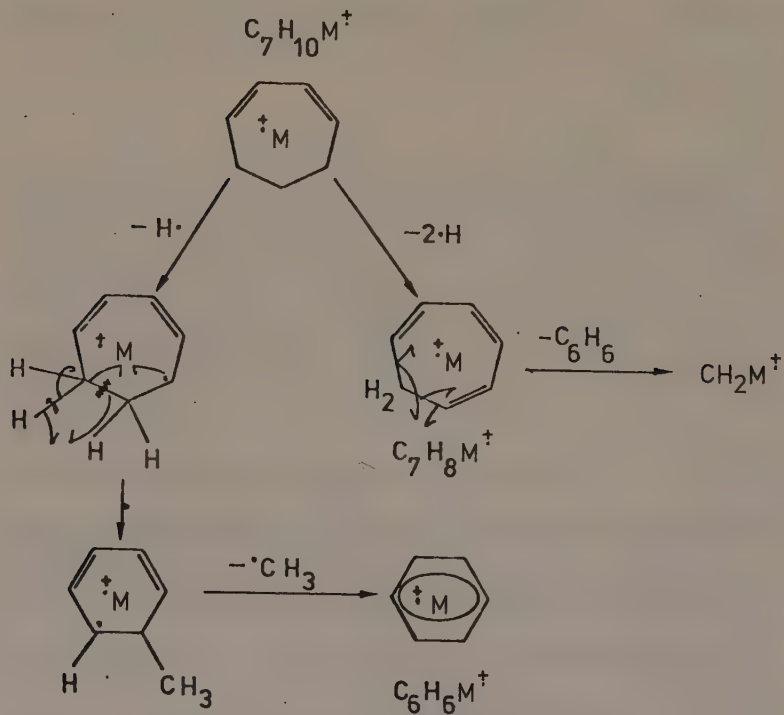
[M = Fe, Ru]

eine Gerüstverengung zum komplexgebundenen Cyclopentadienyl-Ring beobachtet. Speziell in den Massenspektren der Cycloheptadien-Derivate (Tab. 17, Abb. 9) werden zusätzlich die Ionen $C_6H_6MCNMe^+$, $C_6H_6M^+$ bzw. CH_2MCNMe^+ und CH_2M^+ [M = Fe, Ru] registriert, wobei der Bildung dieser Bruchstücke als treibende Kraft jeweils die Bildung von Benzol zugeschrieben werden kann. So unterliegt der komplexgebundene C_7H_{10} -Ligand der Eliminierung von Wasserstoff und CH_3 , was unter Gerüstumlagerung zu $C_6H_6MCNMe^+$ bzw. $C_6H_6M^+$ führt (Abb. 13). Während die Bildung dieser Ionen durch Abspaltung von CH_2 aus $C_7H_8MCNMe^+$ bzw. $C_7H_8M^+$ erfahrungsgemäß ausgeschlossen wird, ist dagegen eine Fragmentierung gemäß,



durchaus denkbar, womit die Bruchstücke CH_2MCNMe^+ und CH_2M^+ im Sinne von Abb. 13 ihre Erklärung finden.

Abb. 13: Fragmentierung von $C_7H_{10}M^+$ zu $C_6H_6M^+$ bzw. CH_2M^+
[M = Fe, Ru]



2.2. Diskussion der IR-Schwingungsspektren

Die kurzwelligen IR-Spektren der in CH_2Cl_2 gelösten Verbindungen $\text{olenM}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ [olen: siehe Tab. 12; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$] zeigen jeweils 3 charakteristische Absorptionen zwischen 2178 - 2154, 1994 - 1973 und 1937 - 1918 cm^{-1} , wobei die kürzerwellige Bande jeweils der $\nu(\text{CN})$ -Valenzschwingung und die beiden längerwelligen den $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen zugeordnet werden können (Tab. 19). Damit lassen sich sämtliche neuen Verbindungen eindeutig als Dicarbonyl-isonitril-Komplexe charakterisieren.

Die in den Festkörper-KBr-Spektren auftretenden Schultern einer CO-Hauptabsorption dürften wiederum auf Packungseffekte im Kristallverband zurückzuführen sein.

Die IR-Spektren der neuen Olefin-dicarbonyl-methylisonitril-Komplexe des Eisens und Rutheniums sind denjenigen der entsprechenden Olefin-dicarbonyl-eisen(0)-Verbindungen mit CNSiMe_3^- , CNGeMe_3^- und CNSnMe_3^- -Liganden ¹⁰²⁾ völlig analog. Nur die ν_{CN} -Frequenzen liegen bei den Methyl-isonitril-Derivaten bei höheren Wellenzahlen.

Erwähnenswert ist bei den Rutheniumkomplexen die kürzwellige Verschiebung der $\nu(\text{CN})$ - und $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen um ca. 15 cm^{-1} im Vergleich zu den entsprechenden Eisenverbindungen (Tab. 19), was auf das schwächere Donatorvermögen des Rutheniums zurückzuführen ist.

Tab. 19: $\nu(\text{CN})$ - und $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen in den IR-Schwingungsspektren von $\text{olenM}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ [$\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$] in cm^{-1}

Verbindung	Phase		Zuordnung
	fest/KBr	Lsg./ CH_2Cl_2	
$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$	2164 st	2162 st	$\nu(\text{CN})$
Penta-1.3-dien	1982 sst	1983 sst	$\nu(\text{CO})$
	1925 sst	1927 sst	
$\text{C}_6\text{H}_8\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CNMe}$	2178 st	2174 st	$\nu(\text{CN})$
Cyclohexa-1.3-	1996 sst	1993 sst	$\nu(\text{CO})$
dien	1938 sst	1935 sst	
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$	2160 st	2160 st	$\nu(\text{CN})$
Hexa-1.3-dien	1980 sst	1980 sst	$\nu(\text{CO})$
	1925 sst	1925 sst	
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$	2182 st	2156 st	$\nu(\text{CN})$
2.3-Dimethyl-	1975 sst	1980 sst	$\nu(\text{CO})$
butadien	1930 sst	1923 sst	
	1908 sst		
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CNMe}$	2197 st	2178 st	$\nu(\text{CN})$
2.3-Dimethyl-	1993 sst	1993 sst	$\nu(\text{CO})$
butadien	1940 st	1937 sst	
	1922 sst		
	1907 st		
$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$	2180 st	2154 st	$\nu(\text{CN})$
Cyclohepta-1.3-	1973 sst	1973 sst	$\nu(\text{CO})$
dien	1912 sst	1918 sst	
	1893 Sch		
$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CNMe}$	2186 st	2176 st	$\nu(\text{CN})$
Cyclohepta-1.3-	1998 sst	1994 sst	$\nu(\text{CO})$
dien	1940 sst	1935 sst	
$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$	2180 st	2158 st	$\nu(\text{CN})$
2.5-Dimethyl-	1981 sst	1978 sst	$\nu(\text{CO})$
hexa-1.3-dien	1925 sst	1920 sst	

2.3. Diskussion der ^1H -NMR-Spektren

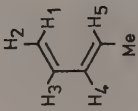
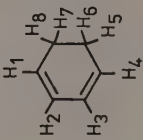
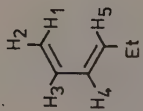
Aus den ^1H -NMR-Spektren der in CDCl_3 gelösten neuen Isonitrilkomplexe $\text{olenM}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ [olen: siehe Tab. 12; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$] geht eindeutig hervor, daß die verschiedenen η^4 -gebundenen Olefin-Liganden bei der Alkylierung der entsprechenden Anionen $[\text{olenM}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ strukturell unverändert geblieben sind. So beobachtet man für die Diensysteme dieser Isonitrilverbindungen sowohl die gleiche Anzahl von Signalgruppen als auch die gleiche Multipletstruktur wie in den vergleichbaren Tricarbonylkomplexen $\text{olenM}(\text{CO})_3$ (Tab. 20).

Das Auftreten eines charakteristischen Singulets bei ca. 3,3 ppm zeigt darüberhinaus, daß die Methylgruppe am Stickstoff des Cyano-Liganden koordiniert ist, womit bei der Alkylierung der $[\text{olenM}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ -Anionen ein Angriff am Zentralmetall ausgeschlossen werden kann.

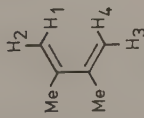
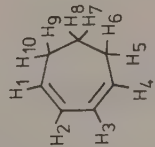
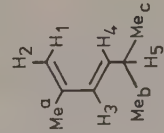
Bemerkenswert erscheint weiterhin ein Vergleich der Ruthenium- mit den Eisenverbindungen, der zeigt, daß sämtliche Signalgruppen entsprechender Protonen bei den Rutheniumkomplexen stets eine Verschiebung nach tieferem Feld erfahren (Tab. 20), wie dies bereits bei den $[\text{olenM}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ -Anionen [$\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$] beobachtet wurde (Tab. 7).

Diese Tieffeldverschiebung macht sich erwartungsgemäß bei den Protonen des Dien-Teils am stärksten bemerkbar und ist auf die geringere Abschirmung des Rutheniums gegenüber dem

Tab. 20: Chemische Verschiebungen in den ^1H -NMR-Spektren von $\text{ole}^n\text{M}(\text{CO})_3$ und $\text{ole}^n\text{M}(\text{CO})_2\text{CNMe}$
 [M = Fe, Ru] in ppm (δ) rel. TMS (Lösung/ CDCl_3)

Olefinligand	Verbindung	Zuordnung und chemische Verschiebungen					
		$\text{H}_{3/4}$	N-Me	H_2	-Me	H_5	H_1
	$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ ¹¹⁸⁾	5,15 (M, 2H)		1,65 (D, 1H)	1,41 (D, 3H)	1,18 (M, 1H)	0,26 (D, 1H)
	$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$	4,94 (M, 2H)	3,27 (S, 3H)	----- (M, 4H)	1,26 (M, 4H)	0,61 (M, 1H)	-0,20 (D, 1H)
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Ru}(\text{CO})_3$ ¹¹⁹⁾	$\text{H}_{2/3}$	N-Me	$\text{H}_{1/4}$	$\text{H}_{5/6, \text{H}_7/8}$		
		5,50		3,21	1,64		
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CNMe}$	5,23 (M, 2H)	3,27 (S, 3H)	2,82 (M, 2H)	1,49 (M, 4H)		
	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_3$ ¹²⁰⁾	$\text{H}_{3/4}$	N-Me	$\text{H}_2/-\text{Et}$	H_5	H_1	
		5,12 (M, 2H)		----- (M, 7H)	1,81 - 0,86 (M, 7H)	0,20 (D, 1H)	
	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$	4,95 (M, 2H)	3,17 (S, 3H)	1,72 - 0,65 (M, 6H)	0,41 (M, 1H)	-0,32 (D, 1H)	

Tab. 20 (Forts.):

Olefinligand	Verbindung	Zuordnung und chemische Verschiebungen									
	$C_6H_{10}Fe(CO)_3$ ¹²¹⁾	N-Me	-Me	H ₁ /4	H ₂ /3						
	$C_6H_{10}Fe(CO)_2CNMe$	3,11	2,20 1,87	1,69 1,11	0,16 -0,52						
	$C_6H_{10}Ru(CO)_3$ ¹²²⁾		2,28	1,81	0,37						
	$C_6H_{10}Ru(CO)_2CNMe$	3,35 (S,3H)	2,15 (S,6H)	1,50 (D,2H)	0,04 (D,2H)						
	$C_7H_{10}Fe(CO)_3$ ¹²³⁾	H ₂ /3	N-Me	H ₁ /4	H ₅ /6, H ₉ /10	H ₇ /8					
	$C_7H_{10}Fe(CO)_2CNMe$	5,25 4,96	3,11	2,93 2,45	1,82 1,62	1,24 1,07					
	$C_7H_{10}Ru(CO)_3$ ¹²⁴⁾	5,44		3,17	1,92	1,45					
	$C_7H_{10}Ru(CO)_2CNMe$	5,19 (M,2H)	3,32 (S,3H)	2,80 (M,2H)	1,81 (M,4H)	1,30 (M,2H)					
		H ₃	N-Me	-Me _a	H ₂	H ₅	-Me _{b/c}	H ₄	H ₁		
	$C_8H_{14}Fe(CO)_3$ ¹²⁰⁾	5,05 (D,1H)	2,00 (S,3H)	1,56 (D,1H)	1,34 (M,1H)	0,87 (D,6H)	0,48 (T,1H)	0,11 (D,1H)			
	$C_8H_{14}Fe(CO)_2CNMe$	4,83 (D,1H)	3,20 (S,3H)	1,98 (S,3H)	--- (M,2H)	0,92 (D,6H)	0,10 (T,1H)	-0,20 (D,1H)			

Eisen zurückzuführen. So zeigt nämlich ein Vergleich der Röntgenstrukturdaten von Olefin-tricarbonyl-ruthenium- 163, 164) und -eisen-Komplexen 165-167), daß der Abstand des Rutheniumatoms von den C-Atomen des Olefinsystems um ca. 10 - 20 pm größer ist als bei den entsprechenden Eisenverbindungen.

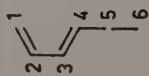
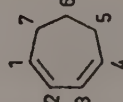
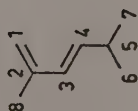
2.4. Diskussion der ^{13}C -NMR-Spektren

Die ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der in CDCl_3 bzw. Toluol- d_8 gelösten Isonitrilverbindungen $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ [olen = C_5H_8 (Penta-1.3-dien), C_6H_{10} (Hexa-1.3-dien), C_6H_{10} (2.3-Dimethylbutadien), C_7H_{10} (Cyclohepta-1.3-dien), C_8H_{14} (2.5-Dimethylhexa-1.3-dien)] zeigen bei Raumtemperatur neben je einem Signal für die CO-Liganden (δ_{CO} : 217,5 - 216,2 ppm) und die CNMe-Gruppe (δ_{CN} : 165,3 - 163,9 ppm) die charakteristischen Linien komplexgebundener Dien-Liganden (Tab. 21, Abb. 14), wobei speziell die Signale der Kohlenstoffatome 1 - 4 des Butadienengerüsts diese Verbindungen eindeutig als Olefin-carbonyl-Komplexe ausweisen.

Die Zuordnung der einzelnen Ligandsignale läßt sich sowohl mit Hilfe der nicht entkoppelten Spektren als auch durch Vergleich mit den ^{13}C -NMR-Spektren von $\text{olenFe}(\text{CO})_3$ (Tab. 21, Abb. 14) treffen.

Da sämtliche CN-Signale bei tiefem Feld auftreten, ergibt

Tab. 21 (Forts.):

Olefin	Verbindung	T(K)	Zuordnung und chemische Verschiebungen (δ) in ppm rel. TMS									
			CO	CN	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	N-Me	
	C ₆ H ₁₀ Fe(CO) ₃	299	211,3		38,5	80,0	86,7	66,2	26,5	15,4		
	C ₆ H ₁₀ Fe(CO) ₂ CNMe	299	216,6	164,4	37,0	79,8	86,7	62,9	27,3	16,4	29,6	
			CO	CN	C _{1/4}	C _{2/3}	C _{5/7}	C ₆	N-Me			
	C ₇ H ₁₀ Fe(CO) ₃	299	211,5		59,3 (151)	87,7 (166)	27,9 (132)	23,8 (125)				
	C ₇ H ₁₀ Fe(CO) ₂ CNMe	299	216,4	164,8	55,7	87,2	28,1	24,3	29,6			
		299 ^{a)}	216,8	165,1	55,8 (144)	87,5 (161)	28,5 (126)	24,8 (124)	28,5 (144)			
		200 ^{a)}	221,0 215,0	161,0	58,1 52,8	88,6 86,7	28,6	24,8	28,5			
			CO	CN	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C _{6/7}	C ₈	N-Me
	C ₈ H ₁₄ Fe(CO) ₃	299	212,1		42,9	99,0	87,1	71,5	33,9	24,6 22,8	26,0	
	C ₈ H ₁₄ Fe(CO) ₂ CNMe	299	216,6	166,0	40,9 (157)	96,8 (--)	86,0 (164)	67,6 (156)	33,8 (129)	24,7 23,1	26,3 (125)	29,7 (144)

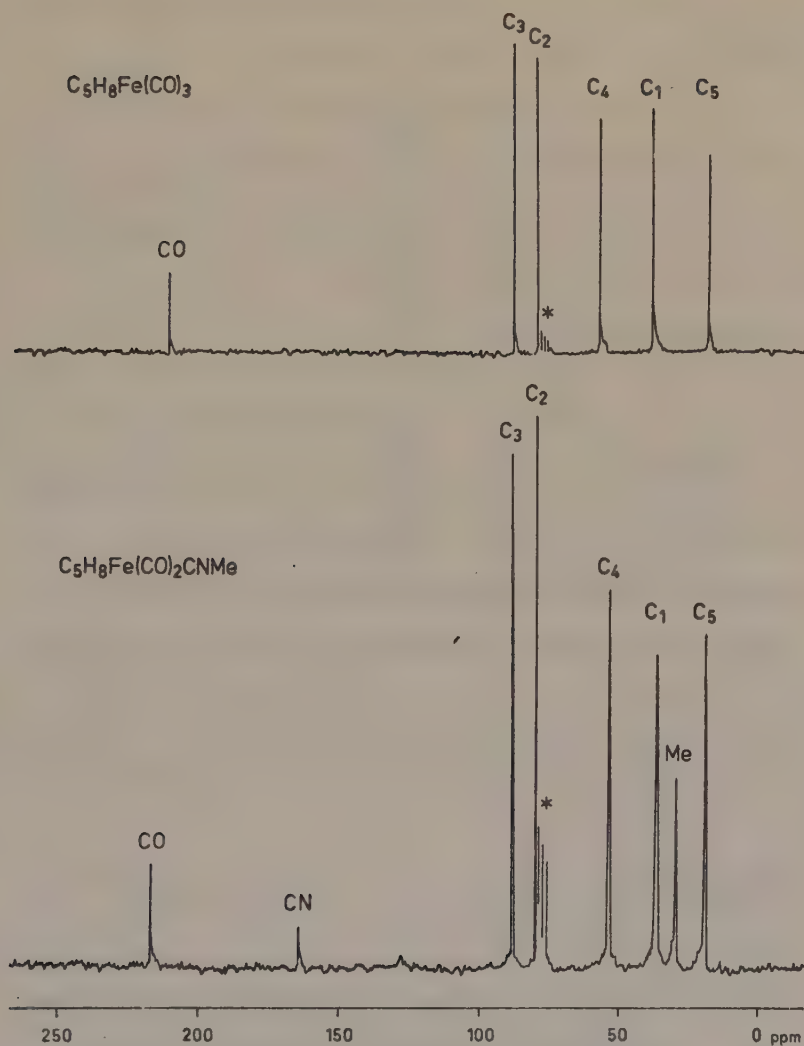


Abb. 14: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von $\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ und $\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ [C_5H_8 = Penta-1.3-dien] in CDCl_3 (*)

sich zwangsläufig, daß in sämtlichen Komplexen eine Isonitril-gruppierung mit einer Fe - CNMe -Verknüpfung vorliegt.

Charakteristischerweise beobachtet man infolge ihrer fluk-tionellen Eigenschaften bei den ^{13}C -NMR-Spektren dieser Methyl-isonitril-Komplexe eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Bei tiefen Temperaturen treten nämlich wie bei den $[\text{olenM}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ -Anionen $[\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}]$ (siehe Abschnitt B. 1.3.) auch bei den neuen Methylisonitril-Komplexen sowohl für den $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ -Rest als auch für den Dien-Teil zusätzliche Linien auf. Aller-dings erhält man auswertbare ^{13}C -Tieftemperatur-Spektren nur vom $\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ [C_5H_8 = Penta-1.3-dien] und $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ [C_7H_{10} = Cyclohepta-1.3-dien], da die Löslichkeit der übrigen Komplexe mit Hexa-1.3-dien, 2.3-Dimethylbutadien bzw. 2.5 Di-methylhexa-1.3-dien bei tiefen Temperaturen zu gering ist.

Bei den Verbindungen $\text{olenRu}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ [$\text{olen} = \text{C}_6\text{H}_8$ (Cyclo-hexa-1.3-dien), C_6H_{10} (2.3-Dimethylbutadien), C_7H_{10} (Cyclo-hepta-1.3-dien)] konnten wegen ihrer großen Zersetzlichkeit in Lösung keine auswertbaren ^{13}C -NMR-Spektren erhalten werden.

$\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ -Teil

Bei tiefen Temperaturen beobachtet man für den $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ -Teil neben dem Methylsignal beim C_5H_8 -Derivat 3 CO- und 2 CN-Signale, bei der C_7H_{10} -Verbindung dagegen nur 2 CO-Signale und eine Linie für die CN-Gruppe (Tab. 21, Abb. 15).

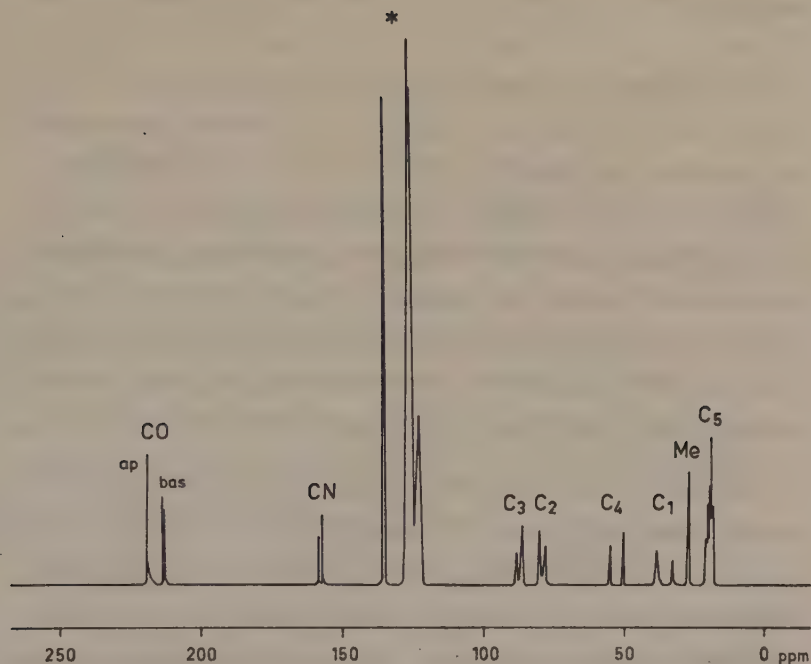


Abb. 15: ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ [C_5H_8 = Penta-1,3-dien] in Toluol- d_8 (*) bei -66°C (^1H -entkoppelt)

Daraus geht eindeutig hervor, daß in beiden Komplexen der CNMe-Ligand in der quadratischen Pyramide eine basale Position besetzt. Somit können die neuen Methylisonitril-Derivate sowohl mit den $[\text{olenM}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ -Anionen [$\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$] als auch mit den Isonitrilkomplexen, die CNSiMe_3^- , CNGeMe_3^- und CNSnMe_3^- -Liganden ¹⁵²⁾ enthalten, verglichen werden, da sich auch hier die CN^- - bzw. CNR -Reste in basalen Positionen befinden.

Dien-Teil

Für den Dien-Teil des $C_5H_8Fe(CO)_2CNMe$ treten für die 5 C-Atome des Dien-Liganden 9 Signale auf. Offenbar wurde hier im Gegensatz zum $[C_5H_8Fe(CO)_2CN]^-$ -Anion die Koaleszenztemperatur nicht erreicht. Die 9 Linien können ebenso wie die 3 CO- und 2 CN-Signale damit erklärt werden, daß im $C_5H_8Fe(CO)_2CNMe$ in Lösung bei tiefen Temperaturen 2 Isomere vorliegen. Diese sind auf die unterschiedlichen basalen Positionen des quadratisch-pyramidalen Komplexes zurückzuführen, wie dies bereits beim $[C_5H_8Fe(CO)_2CN]^-$ -Anion diskutiert wurde (Abb. 3, S. 27).

Zusammenfassend kann somit festgestellt werden, daß die beschriebenen Methylisonitril-Komplexe $olenFe(CO)_2CNMe$ [$olen = C_5H_8$ (Penta-1.3-dien), C_6H_{10} (Hexa-1.3-dien), C_6H_{10} (2.3-Dimethylbutadien), C_7H_{10} (Cyclohepta-1.3-dien), C_8H_{14} (2.5-Dimethylhexa-1.3-dien)] in Lösung fluktuierendes Verhalten zeigen, wobei auf den bei den $[olenM(CO)_2CN]^-$ -Anionen [$M = Fe, Ru$] diskutierten Mechanismus hingewiesen wird. Die genannten Isonitrilkomplexe zeigen bei tiefen Temperaturen eine konformative Ligandenanordnung, bei der die CNMe-Gruppe stets eine basale Position in den jeweiligen quadratischen Pyramiden einnimmt.

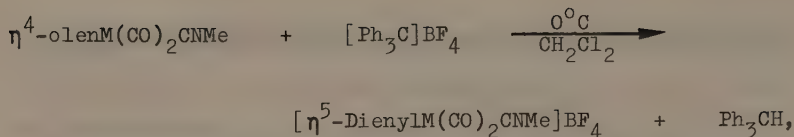
3. Darstellung und Eigenschaften von [DienylM(CO)₂CNMe]BF₄

[M = Fe für C₇H₉ (Cyclohepta-2.4-dien-1-yl), C₈H₉ (Bicyclo-[5.1.0]octa-3.5-dien-2-yl); M = Ru für C₆H₇ (Cyclohexa-2.4-dien-1-yl)]

Bereits 1960 gelang Fischer und Fischer ¹⁶⁸⁾ die Darstellung der ersten kationischen Dienyl-metalltricarbonyl-Verbindung [C₆H₇Fe(CO)₃]BF₄ aus C₆H₈Fe(CO)₃ [C₆H₈ = Cyclohexa-1.3-dien] durch H⁻-Abspaltung mit Trityl-tetrafluoroborat. In der Folgezeit konnten auch zahlreiche substituierte Cyclohexa-2.4-dien-1-yl- ^{119, 168-177)} bzw. Cyclohepta-2.4-dien-1-yl-tricarbonylmetall-Kationkomplexe ¹⁷⁸⁻¹⁸⁰⁾ des Eisens und Rutheniums synthetisiert werden.

Daher war es von Interesse, entsprechende Versuche auch bei den in dieser Arbeit beschriebenen Olefin-methyisonitril-dicarbonyl-Komplexen des Eisens und Rutheniums durchzuführen, zumal vor kurzem auf diesem Weg erstmalig kationische Dienyl-isonitril-carbonyl-Komplexe des Eisens der Zusammensetzung [C₆H₇Fe(CO)₂CNR]⁺ [R = Me, Et] ¹²⁵⁾ erhalten werden konnten.

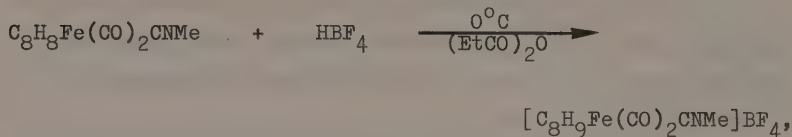
Bei den Umsetzungen von C₇H₁₀Fe(CO)₂CNMe [C₇H₁₀ = Cyclohepta-1.3-dien] bzw. C₆H₈Ru(CO)₂CNMe [C₆H₈ = Cyclohexa-1.3-dien] mit Trityl-tetrafluoroborat erhält man gemäß folgender Gleichung



[M = Fe für C_7H_9 (Cyclohepta-2.4-dien-1-yl); M = Ru für C_6H_7 (Cyclohexa-2.4-dien-1-yl)]

die neuen Dienyl-methylisonitril-metalldicarbonyl-Komplexe $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Fe(CO)}_2\text{CNMe}]\text{BF}_4$ und $[\text{C}_6\text{H}_7\text{Ru(CO)}_2\text{CNMe}]\text{BF}_4$.

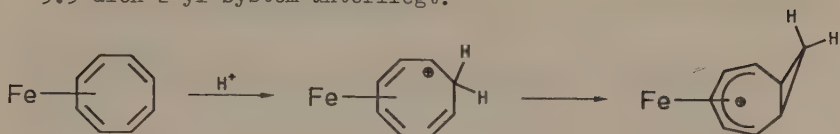
Kationische Dienyl-metallcarbonyl-Komplexe können auch aus olefinsubstituierten Metallcarbonylen durch Protonierung der nichtkomplexierten Doppelbindungen zugänglich gemacht werden (178, 181-191). In Analogie zu diesem Syntheseweg erhält man aus $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe(CO)}_2\text{CNMe}$ (102, 111) und HBF_4 das neue $[\text{C}_8\text{H}_9\text{Fe(CO)}_2\text{CNMe}]^+$ -Kation:



$[\text{C}_8\text{H}_9 = \text{Bicyclo}[5.1.0]\text{octa-3.5-dien-2-yl}]$.

Primär erfolgt die Anlagerung eines Protons an den nichtkomplexierten Dien-Teil des C_8H_8 -Ringes, der dann unter Ringverengung einer Valenzisomerisierung zum Bicyclo[5.1.0]octa-

3.5-dien-2-yl-System unterliegt:



Die neuen, gelben bis hellgelben, in Form langer Kristallnadeln anfallenden Dienyl-isonitril-dicarbonyl-Kationen des Eisens und Rutheniums lösen sich gut in allen polaren und halbpolaren Solvenzien und lassen sich analytisch, IR- und ^1H - sowie ^{13}C -NMR-spektroskopisch eindeutig identifizieren.

3.1. Diskussion der IR-Spektren

Die kurzwelligen IR-Spektren weisen die Komplexe $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}]\text{BF}_4$ [C_7H_9 = Cyclohepta-2.4-dien-1-yl], $[\text{C}_8\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}]\text{BF}_4$ [C_8H_9 = Bicyclo[5.1.0]octa-3.5-dien-2-yl] und $[\text{C}_6\text{H}_7\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CNMe}]\text{BF}_4$ [C_6H_7 = Cyclohexa-2.4-dien-1-yl] sowohl im Festzustand als auch in Lösung eindeutig als Isonitril-dicarbonyl-Verbindungen aus, da in allen Fällen eine $\nu(\text{CN})$ -Absorption neben 2 $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen (C_s -Symmetrie, $\text{A}' + \text{A}''$) beobachtet wird (Tab. 22, Abb. 16).

Die kurzwellige Verschiebung dieser 3 Banden bis zu 100 cm^{-1} im Vergleich zu den entsprechenden neutralen Olefin-dicarbonyl-methylisonitril-Komplexen (Tab. 19, S. 58) zeigt den kationischen Charakter dieser Verbindungen.

Tab. 22: $\nu(\text{CN})$ - und $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen von

$[\text{DienylM}(\text{CO})_2\text{CNMe}]\text{BF}_4$ [$\text{M} = \text{Fe}$ für C_7H_9 , C_8H_9 ; $\text{M} = \text{Ru}$ für C_6H_7] im kurzwelligen IR-Bereich in cm^{-1}

Verbindung	Phase		Zuordnung
	fest/KBr	Lsg./ CH_2Cl_2	
$[\text{C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}]\text{BF}_4$	2240 st	2235 m	$\nu(\text{CN})$
	2064 sst	2065 st	
	2025 sst	2028 st	$\nu(\text{CO})$
$[\text{C}_8\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}]\text{BF}_4$	2240 st	2223 m	$\nu(\text{CN})$
	2055 sst	2058 st	
	1999 sst	2020 st	$\nu(\text{CO})$
$[\text{C}_6\text{H}_7\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CNMe}]\text{BF}_4$	2234 st	2248 m	$\nu(\text{CN})$
	2080 sst	2080 st	
	2041 sst	2039 st	$\nu(\text{CO})$

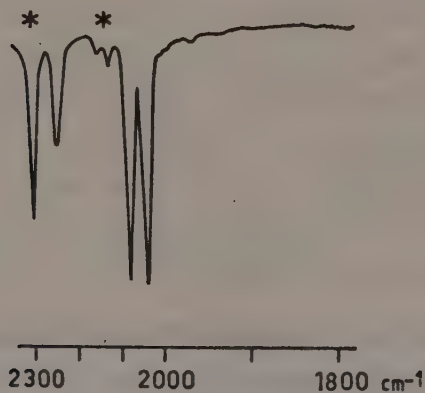


Abb. 16: IR-Spektrum von $[\text{C}_6\text{H}_7\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CNMe}]\text{BF}_4$ in CH_2Cl_2 (*)

3.2. Diskussion der ^1H -NMR-Spektren

Den neuen kationischen Komplexen $[\text{DienylM}(\text{CO})_2\text{CNMe}]\text{BF}_4$ [$\text{M} = \text{Fe}$ für C_7H_9 (Cyclohepta-2.4-dien-1-yl), C_8H_9 (Bicyclo [5.1.0]octa-3.5-dien-2-yl); $\text{M} = \text{Ru}$ für C_6H_7 (Cyclohexa-2.4-dien-1-yl)] ist ein cyclischer η^5 -Dienyl-Teil gemeinsam, der an das Eisen bzw. Ruthenium koordiniert ist. Dementsprechend zeigen die ^1H -NMR-Spektren der genannten Verbindungen im wesentlichen ein ähnliches Signalmuster im Tieffeldbereich unterhalb 4 ppm. So beobachtet man für die Protonen H_3 , $\text{H}_{2/4}$ und $\text{H}_{1/5}$ in O. Näherung jeweils isolierte Triplets infolge Kopplung mit den benachbarten Protonen, wobei lediglich im Falle des $[\text{C}_8\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}]\text{BF}_4$ die beiden Triplets der Protonen $\text{H}_{2/4}$ und $\text{H}_{1/5}$ zu einem komplexen Multiplett vereinigt sind. Beim $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}]\text{BF}_4$ ist die Signalgruppe für $\text{H}_{1/5}$ infolge weiterer Kopplungen mit $\text{H}_7 - \text{H}_9$ insgesamt nur als komplexes Multiplett zu erkennen (Tab. 23, Abb. 17).

Ausgehend von den ^1H -NMR-Spektren der entsprechenden Verbindungen $\eta^4\text{-olenM}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ (Tab. 20), ist damit bei den Kationen wegen der grundsätzlich anderen Multiplettstrukturen für die H-Atome 1 - 5 eine η^5 -Koordinatıon an das Metall eindeutig bewiesen.

Im Hochfeldteil oberhalb 4 ppm unterscheiden sich die ^1H -NMR-Spektren der 3 Kationen voneinander, wobei allerdings das scharfe Singulett der Methylgruppe des Isonitril-Liganden bei ca. 3,4 ppm wiederum allen Verbindungen gemeinsam

ist (Tab. 23, Abb. 17). Ein Vergleich mit dem ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NCMe}]\text{BF}_4$ ¹⁹²⁾ zeigt, daß im Nitrilkomplex das Signal für die Methylgruppe um 1 ppm nach höherem Feld verschoben ist. Damit kann sowohl bei der Alkylierung der Anionen $[\text{olenM}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ $[\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}]$ als auch bei den anschließenden Umsetzungen zu den $[\text{DienylM}(\text{CO})_2\text{CNMe}]^+$ -Kationen eine Umlagerung des Isonitril- in einen Nitril-Liganden ausgeschlossen werden. Dagegen sind solche Isomerisierungen sowohl bei freien als auch bei komplexgebundenen Isonitrilen bekannt ¹⁹³⁻¹⁹⁶⁾.

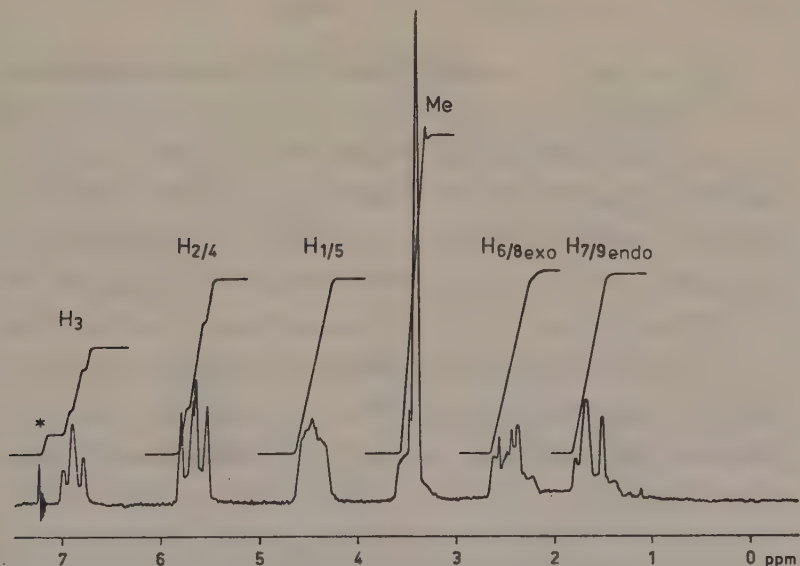


Abb. 17: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NCMe}]\text{BF}_4$ in CDCl_3 (*)

Beim $[\text{C}_6\text{H}_7\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CNMe}]^+$ bzw. $[\text{C}_8\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}]^+$ sollten die Methylenprotonen H_6 und H_7 bzw. H_8 und H_9 aufgrund ihrer exo- bzw. endo-Stellung zum Ringsystem ein AB-Quartett ergeben. Dagegen ist das Spin-System der Methylenprotonen $\text{H}_6 - \text{H}_9$ beim $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}]^+$ wesentlich komplexer. Beobachtet man im Falle des $[\text{C}_6\text{H}_7\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CNMe}]^+$ noch ein gut aufgelöstes Quartett, dessen eine Hälfte bei tieferem Feld infolge der vicinalen Kopplung von H_6 mit H_1 bzw. H_5 in 2 Triplets aufgespalten ist [$J_{\text{H}_1, \text{H}_6} = J_{\text{H}_5, \text{H}_6} = 5 \text{ Hz}$], so ist in den beiden anderen Fällen jeweils nur ein wenig aufgelöstes breites Multi-plet für die Protonen $\text{H}_6 - \text{H}_9$ zu erkennen.

Wie aus Tab. 23 hervorgeht, lassen sich die entsprechenden Zuordnungen für die jeweiligen Protonen jedoch durch Vergleich der chemischen Verschiebungen dieser Multiplets mit denjenigen im $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NCMe}]^+$ ¹⁹²⁾ und $[\text{C}_8\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ ^{184, 187)} ermitteln. Darüberhinaus zeigt ein Vergleich der Daten von $[\text{C}_6\text{H}_7\text{Ru}(\text{CO})_3]^+$ ¹¹⁹⁾ und $[\text{C}_6\text{H}_7\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CNMe}]^+$ mit denjenigen des $[\text{C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}]^+$ ¹²⁵⁾ die bereits diskutierte Hochfeldverschiebung der Signale bei den Rutheniumkomplexen. Andererseits geht aus diesem Vergleich deutlich hervor, daß die H^- -Abspaltung am Olefinsystem und nicht am Methylisonitril-Liganden erfolgt.

Darüberhinaus kann beim $[\text{C}_8\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}]^+$ [$\text{C}_8\text{H}_9 = \text{Bicyclo}[5.1.0]\text{octa-3,5-dien-2-yl}$] durch Vergleich mit den ^1H -NMR-Daten des $[\text{C}_8\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ -Kations aufgrund der chemischen Verschiebungen der einzelnen Protonen eine Umgruppierung

des Dienyl-Systems zum Bicyclo[3.2.1]octa-3.6-dien-2-yl-Derivat 197-199) ausgeschlossen werden.

Die ^1H -NMR-Spektren charakterisieren somit die 3 kationischen Komplexe eindeutig als η^5 -Dienyl-dicarbonyl-methylisonitril-Verbindungen. Sie zeigen weiterhin, daß sowohl die Protonierung am C_8H_8 -Liganden als auch die H^- -Abspaltung ausschließlich an den Olefinsystemen C_6H_8 = Cyclohexa-1.3-dien und C_7H_{10} = Cyclohepta-1.3-dien erfolgen.

3.3. Diskussion der ^{13}C -NMR-Spektren

Die ^{13}C -NMR-Spektren der beiden Kationenkomplexe $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}]^+$ [C_7H_9 = Cyclohepta-2.4-dien-1-yl] (Abb. 18) und $[\text{C}_6\text{H}_7\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CNMe}]^+$ [C_6H_7 = Cyclohexa-2.4-dien-1-yl] zeigen bei Raumtemperatur im Tieffeldbereich unterhalb 130 ppm je ein CO- und CN-Signal, deren chemische Verschiebungen gegenüber den neutralen Olefinkomplexen $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_8\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ (Tab. 21, S. 63) erheblich nach höherem Feld verschoben sind (Tab. 24). Dadurch zeigt sich einmal der kationische Charakter dieser Verbindungen und zum anderen beweist das temperaturabhängige CO-Signal das fluktuierende Verhalten dieser Komplexe in Lösung. So beobachtet man für die beiden CO-Liganden beim Abkühlen 2 Linien (Tab. 24, Abb. 18), was in völliger Analogie sowohl zu den Olefin-isonitril-¹⁵²⁾ bzw. -cyano-dicarbonyl-Komplexen des Eisens und Rutheniums⁴⁸⁾ als

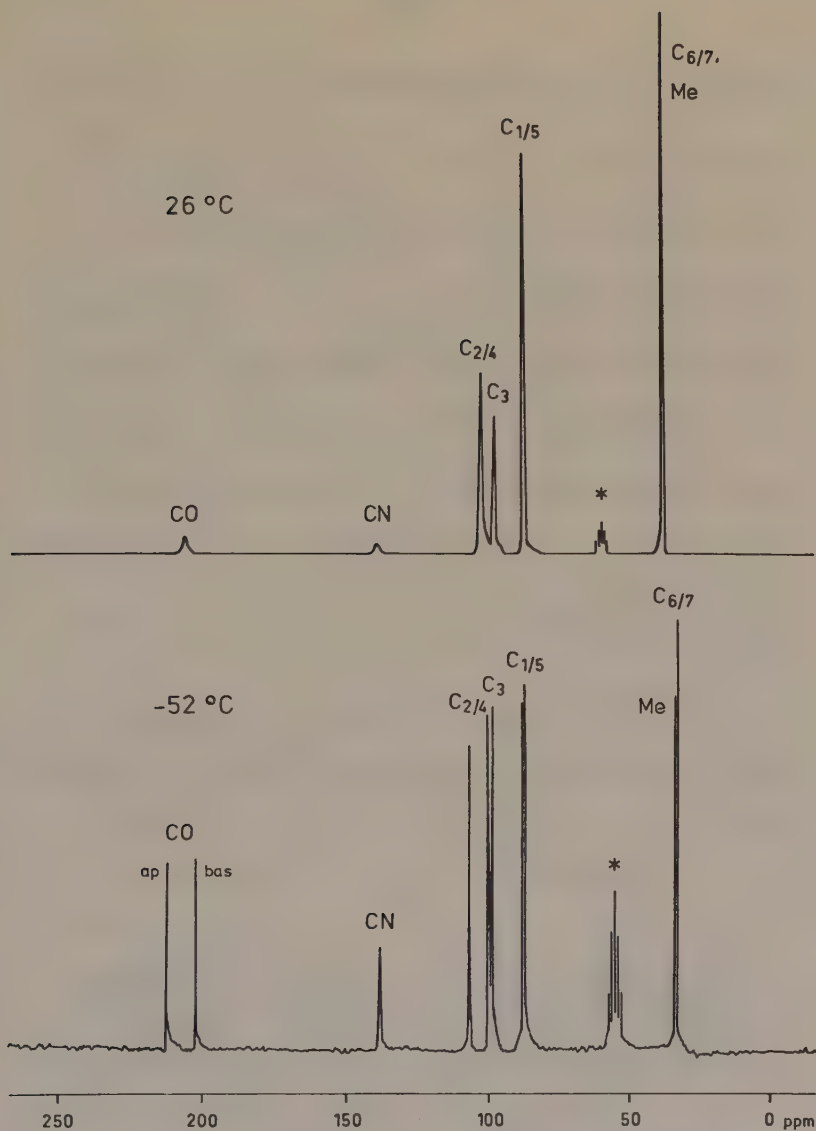


Abb. 18: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}]\text{BF}_4$ [C_7H_9 = Cyclohepta-2.4-dien-1-yl] in CD_2Cl_2 (*) bei 26°C und -52°C

auch zu den Dienyl-eisentricarbonyl-Kationen (200-204) steht.

Ebenso macht sich dieser CO-Austausch, der an anderer Stelle (siehe Abschnitt B. 1.3.) ausführlich diskutiert wurde, auch im Dien-Teil dieser Komplexe bemerkbar. Da in den Lösungen dieser Kationen bei tiefen Temperaturen stets das Isomere vorliegt, bei dem der CNMe-Rest eine basale Position in der quadratisch-pyramidalen Ligandenanordnung einnimmt (Abb. 19), sollte es deshalb zu einer Signalaufspaltung für die Kohlenstoffatome $C_{2/4}$ und $C_{1/5}$ der beiden Dienylsysteme kommen. Beiden Dienyl-Liganden ist nämlich das η^5 -Fragment gemeinsam, das erst in den limitierten $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -Spektren dieser Verbindungen infolge der unterschiedlich besetzten basalen Positionen 5 Absorptionen für die C-Atome $C_1 - C_5$ ergibt (Tab. 24).

Somit zeigen besonders die ^{13}C -Tieftemperatur-Spektren, daß in diesen Kationen jeweils symmetrische Dienyl-Liganden pentahapto an das Metall koordiniert sind. Im Falle des

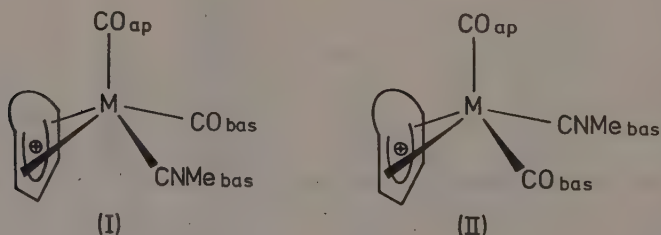


Abb. 19: Ligandenanordnung in den $[\text{DienylM}(\text{CO})_2\text{CNMe}]^+$ -Kationen bei tiefen Temperaturen

$[\text{C}_6\text{H}_7\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CNMe}]^+$ findet man tatsächlich 6 Signale für die C-Atome des C_6H_7 -Systems, während beim $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}]^+$ ebenfalls nur 6 Linien auftreten, da für die C-Atome C_6 und C_7 infolge zu geringer Auflösung nur 1 Signal beobachtet wird (Abb. 18). Aus den ^1H -gekoppelten Spektren ergibt sich weiterhin, daß jeweils 2 Protonen an den C-Atomen der Ringsysteme sitzen, die nicht an der Koordination des Metalls beteiligt sind. Darüber hinaus ermöglichen diese Spektren die in Tab. 24 wiedergegebene Zuordnung, die mit den Kationkomplexen $[\text{C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ ^{205, 206}, $[\text{C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}]^+$ ¹¹¹ und $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ ²⁰¹, die zum Vergleich ebenfalls in Tab. 24 aufgeführt sind, völlig übereinstimmt.

Bemerkenswert ist ferner bei diesen Verbindungen die gegenüber den Dien-metallcarbonyl-Komplexen des Eisens und Rutheniums sehr hohe Energiebarriere für den Ligandenaustauschprozeß. Berechnet man auf der Basis der temperaturabhängigen CO-Signale die $\Delta G^\ddagger$ -Werte, so erhält man im Falle der Eisenverbindung $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}]^+$ 12,1 kcal/mol und für den Rutheniumkomplex $[\text{C}_6\text{H}_7\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CNMe}]^+$ 13,2 kcal/mol (Tab. 25).

Wie aus Tab. 25 hervorgeht, liegen die $\Delta G^\ddagger$ -Werte der Kationen ca. 2 kcal/mol höher als die der vergleichbaren Olefin-isonitril- bzw. -cyano-dicarbonyl-Derivate. Dies kann damit plausibel gemacht werden, daß beim Übergang von den η^4 -Dien- zu den η^5 -Dienylkomplexen die Koordinationszahl des Zentralmetalls steigt. Dadurch können die η^5 -Dienyl-Kationen $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}]^+$ und $[\text{C}_6\text{H}_7\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CNMe}]^+$ mit sechs-

Tab. 25: Koaleszenztemperaturen und Aktivierungsparameter des CO-Austausches in den Dienylkomplexen $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}]^+$ und $[\text{C}_6\text{H}_7\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CNMe}]^+$ im Vergleich mit entsprechenden anionischen und neutralen Dienkomplexen des Eisens und Rutheniums

Komplex	T_c (K)	$\Delta G_c^\ddagger$ (kcal/mol)
$[\text{C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}]^+$	266	12,1
$[\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$	228	10,6
$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNGeMe}_3$ ¹⁵²⁾	225	10,4
$[\text{C}_6\text{H}_7\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CNMe}]^+$	283	13,2
$[\text{C}_6\text{H}_8\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$	245	11,5

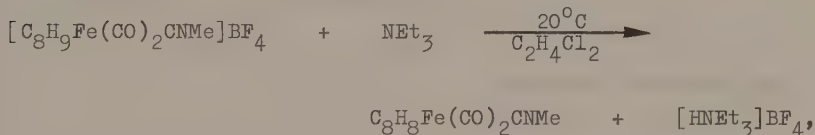
fach koordinierten oktaedrischen Komplexen verglichen werden (207-210), die alle eine wesentlich höhere Energiebarriere für einen Ligandenaustausch als die fünffach koordinierten Dien-eisencarbonyl-Verbindungen besitzen.

4. Darstellung und Eigenschaften von $C_7H_8Fe(CO)_2CNMe$

$[C_7H_8 = \text{Cycloheptatrien}]$

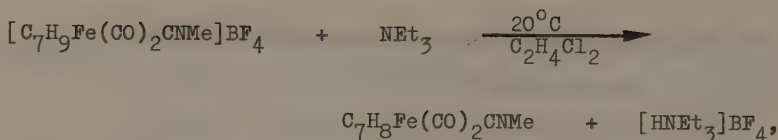
Die Umsetzungen von cyclischen Dienyl-eisentricarbonyl-Kationen mit primären und sekundären Aminen führen zu amino-substituierten Dien-eisentricarbonylen ²¹¹⁻²¹⁴). Setzt man jedoch als Nucleophil ein tertiäres Amin ein, so erfolgt keine Addition am Ring, sondern eine Abspaltung eines Protons aus dem Ringsystem ^{211, 215-218}), d.h., es dominiert der basische gegenüber dem nucleophilen Charakter.

Überträgt man diese Reaktionsweise auf das Kation $[C_8H_9Fe(CO)_2CNMe]^+$ $[C_8H_9 = \text{Bicyclo}[5.1.0]\text{octa-3.5-dien-2-yl}]$, so erhält man bei der Umsetzung mit NEt_3 ,



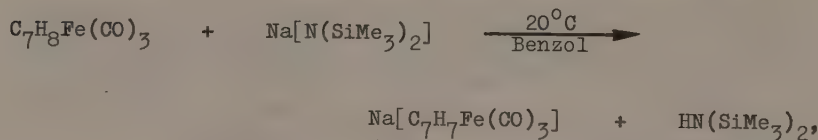
unter Valenzisomerisierung erwartungsgemäß wieder den Komplex $C_8H_8Fe(CO)_2CNMe$ ^{102, 111}), aus dem das Dienyl-Kation durch Protonierung dargestellt werden konnte (S. 70).

Auch im Falle des $[C_7H_9Fe(CO)_2CNMe]^+$ -Kations erfolgt mit NEt_3 eine Deprotonierung, die zum Cycloheptatrien-methylisocyanitril-eisendicarbonyl führt:



$[\text{C}_7\text{H}_9 = \text{Cyclohepta-2.4-dien-1-yl}]$.

Damit konnte erstmals ein Olefin-methylisonitril-eisendicarbonyl mit komplexgebundenem Cycloheptatrien dargestellt werden. Dies ist um so bemerkenswerter, als man $\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ nicht durch Methylierung von $[\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ erhalten kann, da sich $\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ mit $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ gemäß,



$[\text{C}_7\text{H}_8 = \text{Cycloheptatrien}]$,

ausschließlich zum $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]^-$ -Anion 44, 46, 51), nicht aber zum $[\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ -Komplex umgesetzt.

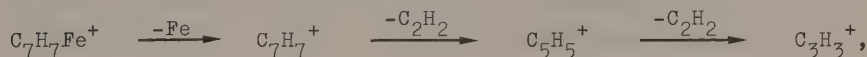
$\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ wird analytisch, massen-, IR- und ^1H -NMR- sowie ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisiert.

4.1. Diskussion des Massenspektrums

Die Verbindung $C_7H_8Fe(CO)_2CNMe$ [C_7H_8 = Cycloheptatrien] ist nicht nur auf Grund ihres Molekülions einwandfrei identifizierbar (Tab. 26), vielmehr kann ihr auch das allgemeine Fragmentierungsschema der bereits beschriebenen Komplexe $olenM(CO)_2CNMe$ (Abb. 6, S. 43) ohne Einschränkung zugeordnet werden.

Der olefinspezifische Abbau geht ausschließlich von den Fragmenten $C_7H_8FeCNMe^+$ bzw. $C_7H_8Fe^+$ aus (Abb. 20), wobei einerseits unter Abspaltung von C_2H_2 und Wasserstoff $C_5H_5FeCNMe^+$ bzw. $C_5H_5Fe^+$ entsteht und andererseits Eliminierung von C_6H_6 zu $CH_2FeCNMe^+$ bzw. CH_2Fe^+ führt.

Interessanterweise zerfällt das durch Abspaltung von H aus $C_7H_8Fe^+$ entstandene Ion $C_7H_7Fe^+$ auch unter Eliminierung von Fe zum resonanzstabilisierten Tropyliumion, womit bestätigt wird, daß in speziellen Fällen die positive Ladung auch von metallfreien Fragmenten stabilisiert werden kann (219, 220). In der Folge unterliegt das Ion $C_7H_7^+$ einer zweimaligen Acetylenabspaltung, was letztlich gemäß,



zum Cyclopropenylion führt und durch die entsprechenden metastabilen Übergänge abgesichert ist (Tab. 27).

Tab. 26: Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von
 $C_7H_8Fe(CO)_2CNMe$ [C_7H_8 = Cycloheptatrien]

m/e	Ion	rel.Int.	m/e	Ion	rel.Int.
245	$C_7H_8Fe(CO)_2CNMe^+$	1,0	111	$CH_2FeCNMe^+$	93,9
217	$C_7H_8Fe(CO)CNMe^+$	56,1	97	$FeCNMe^+$	70,5
189	$C_7H_8FeCNMe^+$	100	95	$C_3H_3Fe^+$	7,3
175	$C_6H_6FeCNMe^+$	1,1	94	$C_3H_2Fe^+$	2,4
174	$C_7H_8FeCN^+$	12,9	92	$C_7H_8^+$	40,9
163	$C_5H_6FeCNMe^+$	2,3	91	$C_7H_7^+$	93,9
162	$C_5H_5FeCNMe^+$	1,5	83	$FeCNH^+$	5,5
148	$C_7H_8Fe^+$	90,9	82	$FeCN^+, C_2H_2Fe^+$	25,8
147	$C_7H_7Fe^+$	45,5	70	CH_2Fe^+	61,4
134	$C_6H_6Fe^+$	71,2	65	$C_5H_5^+$	50,0
125	$Fe(CO)CNMe^+$	27,3	56	Fe^+	75,8
	$C_2H_4FeCNMe^+$		51	$C_4H_3^+$	12,9
122	$C_5H_6Fe^+$	45,5	41	$CNMe^+$	33,3
121	$C_5H_5Fe^+$	29,5	39	$C_3H_3^+$	43,9

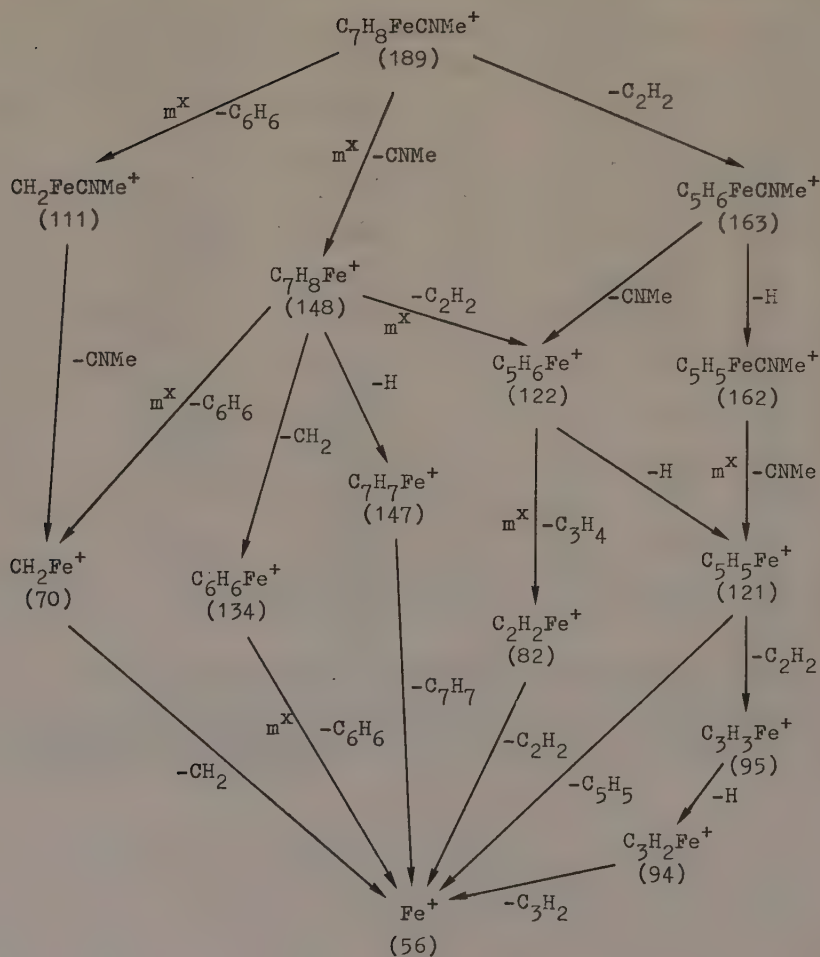
Im übrigen sind zahlreiche weitere Abbauprozesse, die teilweise durch metastabile Übergänge belegt werden können (Tab. 27), in Abb. 20 zusammengefaßt.

Tab. 27: Metastabile Übergänge im Massenspektrum von

$C_7H_8Fe(CO)_2CNMe$ [C_7H_8 = Cycloheptatrien]

m^x	Zerfall			
192,2	$C_7H_8Fe(CO)_2CNMe^+$	245	$\xrightarrow{-CO}$	$C_7H_8Fe(CO)CNMe^+$ 217
164,6	$C_7H_8Fe(CO)CNMe^+$	217	$\xrightarrow{-CO}$	$C_7H_8FeCNMe^+$ 189
115,9	$C_7H_8FeCNMe^+$	189	$\xrightarrow{-CNMe}$	$C_7H_8Fe^+$ 148
100,6	$C_7H_8Fe^+$	148	$\xrightarrow{-C_2H_2}$	$C_5H_6Fe^+$ 122
99,6	$C_7H_7Fe^+$	147	$\xrightarrow{-C_2H_2}$	$C_5H_5Fe^+$ 121
90,4	$C_5H_5FeCNMe^+$	162	$\xrightarrow{-CNMe}$	$C_5H_5Fe^+$ 121
75,3	$Fe(CO)CNMe^+$	125	$\xrightarrow{-CO}$	$FeCNMe^+$ 97
65,2	$C_7H_8FeCNMe^+$	189	$\xrightarrow{-C_6H_6}$	$CH_2FeCNMe^+$ 111
56,3	$C_7H_7Fe^+$	147	$\xrightarrow{-Fe}$	$C_7H_7^+$ 91
55,1	$C_5H_6Fe^+$	122	$\xrightarrow{-C_3H_4}$	$C_2H_2Fe^+$ 82
49,8	$C_7H_8FeCNMe^+$	189	$\xrightarrow{-C_7H_8}$	$FeCNMe^+$ 97
46,4	$C_7H_7^+$	91	$\xrightarrow{-C_2H_2}$	$C_5H_5^+$ 82
33,1	$C_7H_8Fe^+$	148	$\xrightarrow{-C_6H_6}$	CH_2Fe^+ 70
33,0	$C_3H_3Fe^+$	95	$\xrightarrow{-C_3H_3}$	Fe^+ 56
32,3	$FeCNMe^+$	97	$\xrightarrow{-CNMe}$	Fe^+ 56
23,4	$C_6H_6Fe^+$	134	$\xrightarrow{-C_6H_6}$	Fe^+ 56
23,4	$C_5H_5^+$	65	$\xrightarrow{-C_2H_2}$	$C_3H_3^+$ 39

Abb. 20: Olefinspezifische Fragmentierung von $C_7H_8FeCNMe^+$
 $[C_7H_8 = \text{Cycloheptatrien; } m/e\text{-Werte in Klammern}]$



4.2. Diskussion der IR-Schwingungsspektren

Sowohl das IR-Film- als auch das CH_2Cl_2 -Lösungsspektrum von $\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ zeigt zwischen $2200 - 1900 \text{ cm}^{-1}$ drei Absorptionen. Dabei entspricht die erste Bande der $\nu(\text{CN})$ -Schwingung, die beiden anderen können der symmetrischen und der asymmetrischen $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingung zugeordnet werden (Tab. 28). Damit ist die Verbindung eindeutig als Isonitril-dicarbonyl-Komplex charakterisiert.

Im n-Hexan-Lösungsspektrum beobachtet man infolge von Rotationsisomeren eine Aufspaltung der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen, was letztlich zu vier $\nu(\text{CO})$ -Banden führt (Tab. 28), was in Übereinstimmung mit anderen Olefin-alkylisonitril-eisendicarbonyl-Komplexen ^{101, 111)} steht.

Tab. 28: Charakteristische Banden in den IR-Schwingungsspektren von $\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ [C_7H_8 = Cycloheptatrien] in cm^{-1}

Film	Lsg./ CH_2Cl_2	Lsg./n-Hexan	Zuordnung
2162 st	2160 st	2155 st	$\nu(\text{CN})$
1981 sst	1983 sst	2000 sst	$\nu(\text{CO})$
		1997 Sch	
1930 sst	1928 sst	1952 sst	
		1945 st	

4.3. Diskussion des ^1H -NMR-Spektrums

Das ^1H -NMR-Spektrum von $\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ (Lsg./ CDCl_3) zeigt neben dem charakteristischen Singulett für die Methylprotonen des Isonitril-Liganden fünf weitere Signalgruppen, die infolge Spin-Spin-Kopplungen eine komplizierte Multipllettstruktur aufweisen (Tab. 29, Abb. 21).

Wie ein Vergleich mit dem ^1H -NMR-Spektrum der entsprechenden Tricarbonylverbindung $\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ zeigt ^{181, 221}), stimmen die Anzahl der Multipletts und deren chemische Verschiebungen

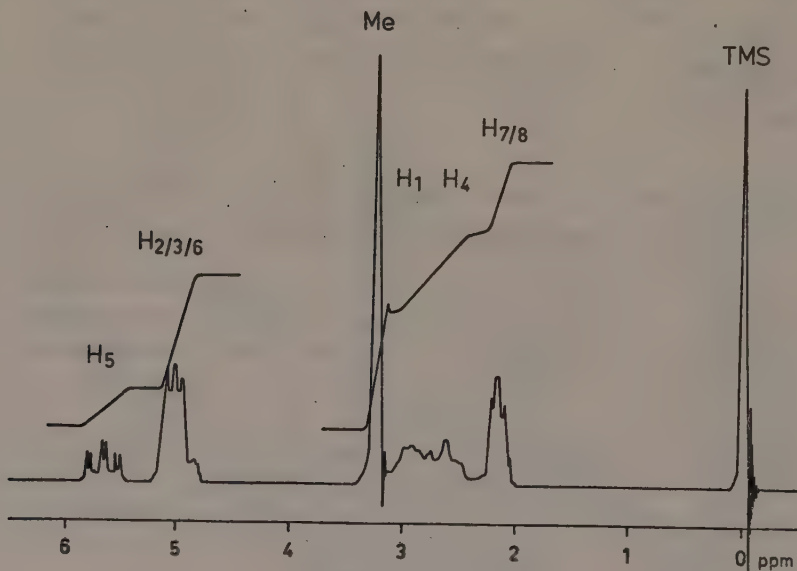
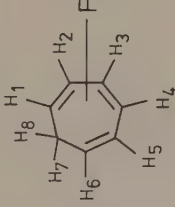


Abb. 21: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ in CDCl_3

Tab. 29: Chemische Verschiebungen in den ^1H -NMR-Spektren von $\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ und $\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$
 $[\text{C}_7\text{H}_8 = \text{Cyclohepta-1.3.5-trien}]$ in ppm (δ) rel. TMS (Lsg./ CDCl_3)

Verbindung	Zuordnung und chemische Verschiebungen							
								
$\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ ²²¹⁾	H ₅	H ₂	H ₃	H ₆	N-Me	H ₁	H ₄	H _{7/8}
	5,78 (M, 1H)	5,25 (M, 1H)	5,19 (M, 1H)	5,12 (M, 1H)	—	3,29 (M, 1H)	3,02 (M, 1H)	2,30 (M, 2H)
$\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$	5,66 (M, 1H)	--- 5,26	4,71 (M, 3H)	---	3,22 (S, 3H)	2,92 (M, 1H)	2,61 (M, 1H)	2,16 (M, 2H)

für die Ringprotonen $H_1 - H_8$ weitestgehend überein. Die Multipletts bei 5,26 - 4,71, 2,92 und 2,61 weisen darüberhinaus den genannten Komplex eindeutig als η^4 -Olefinkomplex aus, wobei das Multiplett für H_5 bei 5,66 ppm zusätzlich auf eine koordinativ nicht beanspruchte Doppelbindung hindeutet.

Damit ist einerseits gezeigt, daß bei der Reaktion von $[C_7H_9Fe(CO)_2CNMe]BF_4$ mit NEt_3 eine nucleophile Addition des Triethylamins an den Cycloheptädiénylring ausgeschlossen ist, und andererseits, daß bei der Deprotonierung des organischen Liganden ein Cycloheptatrienring gebildet wird.

4.4. Diskussion der ^{13}C -NMR-Spektren

Bei Raumtemperatur zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum von $C_7H_8Fe(CO)_2CNMe$ neben einem scharfen CO-Signal bei 216,0 ppm noch eine Resonanzlinie bei 164,6 ppm für die CN-Gruppe des Isonitril-Liganden. Weiterhin sind die typischen Signale des komplexgebundenen Cycloheptatriens zu beobachten (Abb. 22), wie sich aus einem Vergleich mit dem ^{13}C -NMR-Spektrum ²²¹⁾ von $C_7H_8Fe(CO)_3$ ergibt (Tab. 30). Das Resonanzsignal für die Methylgruppe des Isonitril-Liganden findet man bei 28,5 ppm, was lagemäßig den Absorptionen in den anderen Olefin-methylnitril-dicarbonylisen(O)-Komplexen ^{111, 152)} entspricht.

In den Tieftemperatur-Spektren treten dagegen wesentlich

Tab. 30: ^{13}C -NMR-Spektren von $\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ (Lsg./ CDCl_3) und $\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ [C_7H_8 = Cycloheptatrien] (Lsg./Toluol- d_8) bei verschiedenen Temperaturen; Kopplungskonstanten in [Hz] in Klammern

Verbindung	T(K)	Zuordnung und chemische Verschiebungen (δ) in ppm rel. TMS									
		CO	CN	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	N-Me
$\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ 221)	299	211,2		55,9	88,3	93,4	60,2	128,4	125,4	30,7	
$\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$	299	216,0	164,6 (154)	53,0 (154)	87,8 (154)	93,6 (161)	57,1 (147)	130,1 (x)	123,7 (x)	31,1 (117)	28,5 (147)
	224	218,8 215,5	160,7	55,3 49,5	89,1 87,1	94,7 93,2	59,4 53,9	x	123,9	31,0	28,2
	213	218,8 215,6 214,5	160,2 159,3	55,3 49,6	89,2 87,1	94,8 93,1	59,4 54,0	x	124,0	31,0	28,1

$\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}; \text{L} = \text{CO}, \text{CNMe}.$

x = vom Solvens verdeckt

x = vom Solvens verdeckt



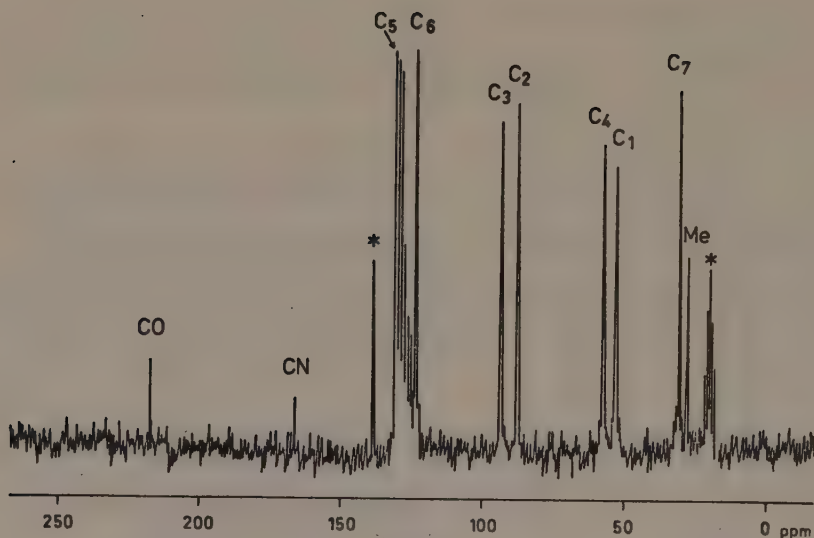


Abb. 22: ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ in Toluol- d_8 (*)

mehr Linien auf (Tab. 30). So findet man unterhalb 224 K eine Aufspaltung sowohl des CO-Signals als auch der Linien für die C-Atome des komplexgebundenen Dienteils. Die Resonanzsignale der CN-Gruppe und der übrigen C-Atome des Ringsystems bleiben bis auf eine geringe temperaturabhängige Verschiebung unverändert.

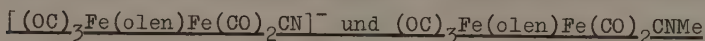
Das bedeutet, daß bei tiefer Temperatur, ähnlich wie bei den bereits beschriebenen Olefin-methylisonitril-dicarbonyl-eisen(O)-Komplexen (siehe Abschnitt B. 2.4.), der pseudorota-

tionsprozeß soweit eingetreten ist, daß sich nun in Lösung nur noch das Isomere mit apikal stehender CO-Gruppe und je einem basalen CO- bzw. CNMe-Liganden befindet.

Da das Cycloheptatrien keine Spiegelebene σ_v besitzt, liegen im $C_7H_8Fe(CO)_2CNMe$ bei tiefen Temperaturen 2 unterscheidbare Isomere vor. So beobachtet man sowohl die entsprechende Aufspaltung der CO- und CN-Resonanzen in insgesamt 5 Signale, als auch die Verdoppelung der Linien für die C-Atome des komplexgebundenen Dien-Teils (Tab. 30).

C. Darstellung und Reaktionsweisen zweikerniger Metallcarbonyl-Komplexe mit Olefin- und Dienyl-isonitril-Brücken

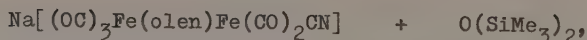
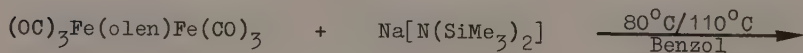
1. Darstellung und Eigenschaften der olefinverbrückten Komplexe



[olen = C₈H₈ (Cyclooctatetraen), C₁₂H₁₄ (1,1'-Bicyclohexa-2.4-dien), C₁₄H₁₈ (1,1'-Bicyclohepta-2.4-dien)]

Nachdem einkernige Olefin-monocyano-dicarbonylmetallate des Eisens und Rutheniums durch Reaktion von olenM(CO)₃ (olen, M: siehe Tab. 5, S. 12) mit Na[N(SiMe₃)₂] leicht dargestellt werden können, sollen entsprechende Untersuchungen nun auch auf olefinüberbrückte zweikernige Metallcarbonyl-Komplexe des Eisens ausgedehnt werden.

Bei den Umsetzungen von (OC)₃Fe(olen)Fe(CO)₃ mit Na[N(SiMe₃)₂] in C₆H₆ im Einschlußrohr erhält man bei 80°C bzw. 110°C gemäß ²²²⁾,



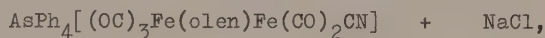
[olen = C₈H₈ (Cyclooctatetraen), C₁₂H₁₄ (1,1'-Bicyclohexa-2.4-dien), C₁₄H₁₈ (1,1'-Bicyclohepta-2.4-dien)],

die olefinverbrückten Monocyano-pentacarbonyl-diferrate

$\text{Na}[(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{olen})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$, d. h. auch bei den Reaktionen der zweikernigen Olefin-metallcarbonyl-Komplexe $\text{olenFe}_2(\text{CO})_6$ wird insgesamt nur eine CO-Gruppe in das isoelektronische CN^- -Anion überführt.

Die ausschließliche Bildung der Monocyano-Verbindungen ist deshalb bemerkenswert, da bei anderen zwei- und mehrkernigen Metallcarbonyl-Komplexen, wie beim $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$, auch zwei CO-Gruppen in CN^- -Liganden umgewandelt werden können ⁵⁶⁾.

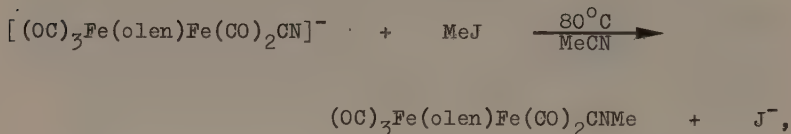
Während man die gelben Kristalle von $\text{Na}[\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]$ leicht isolieren und gut reinigen kann, lassen sich die beiden anderen, überaus feinkristallinen Natriumsalze weder von den mitentstehenden Nebenprodukten abtrennen, noch umkristallisieren. Ein Kationenaustausch ^{54, 64, 223-233)} mit $[\text{AsPh}_4]\text{Cl}$ führt gemäß,



[olen = $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ (1,1'-Bicyclohexa-2.4-dien), $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$ (1,1'-Bicyclohepta-2.4-dien)],

zu den in H_2O unlöslichen Komplexen $\text{AsPh}_4[(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{olen})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$, die man bereits aus weniger polaren Solvenzien, wie CHCl_3 , CH_2Cl_2 oder MeOH , umkristallisieren und als cognacfarbene Blättchen erhalten kann.

Die zweikernigen $[\text{olenFe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]^-$ -Anionen $[\text{olen} = \text{C}_8\text{H}_8$ (Cyclooctatetraen), $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ (1,1'-Bicyclohexa-2.4-dien), $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$ (1,1'-Bicyclohepta-2.4-dien)] lassen sich mit MeJ in MeCN leicht in die betreffenden neutralen Methylisonitril-Derivate überführen:



$[\text{olen} = \text{C}_8\text{H}_8$ (Cyclooctatetraen), $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ (1,1'-Bicyclohexa-2.4-dien), $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$ (1,1'-Bicyclohepta-2.4-dien)].

Die hierbei gebildeten olefinverbrückten gelben Monomethylisonitril-pentacarbonyl-dieisen(0)-Komplexe, die in unpolaren Solvenzien gut löslich sind, werden analytisch, IR-, ^1H -NMR- und massenspektroskopisch charakterisiert.

1.1. Diskussion der IR-Spektren

Die kurzwelligen IR-Spektren der anionischen Komplexe $[(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{olen})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ $[\text{olen} = \text{C}_8\text{H}_8, \text{C}_{12}\text{H}_{14}, \text{C}_{14}\text{H}_{18}]$ und der entsprechenden neutralen Methylisonitril-Derivate $(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{olen})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ (Tab. 32) sind durch eine charakteristische $\nu(\text{CN})$ -Absorption, die stets als kurzwelligste Bande

Tab. 31: Charakteristische Banden in den IR-Schwingungsspektren von $\text{Na}[\text{olenFe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]$ und

$\text{AsPh}_4[\text{olenFe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]$ [olen = C_8H_8 (Cyclooctatetraen), $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ (1,1'-Bicyclohexa-2.4-dien), $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$ (1,1'-Bicyclohepta-2.4-dien)] in cm^{-1}

Verbindung	Phase	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$				
$\text{Na}[\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]$	fest/KBr	2075 Sch	2060 st	1987 st	1967 sst	1937 st	1857 st
	Lsg./Aceton	2087 s	2035 m	1963 sst	1953 Sch	1907 st	
$\text{Na}[\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]$	fest/KBr	2063 Sch	2044 st	1960 sst	1939 Sch	1872 sst	
	Lsg./THF	2080 m	2032 st	1962 Sch	1951 sst	1888 sst	
$\text{AsPh}_4[\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]$	fest/KBr	2076 st	2036 st	1970 Sch	1939 sst	1868 sst	
	Lsg./ CH_2Cl_2	2073 m	2038 m	1964 Sch	1947 sst	1879 sst	
$\text{Na}[\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]$	fest/KBr	2060 Sch	2040 st	1960 sst	1937 Sch	1873 sst	
	Lsg./THF	2090 s	2040 m	1970 Sch	1960 sst	1894 sst	
$\text{AsPh}_4[\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]$	fest/KBr	2060 m	2027 st	1960 Sch	1938 sst	1870 sst	
	Lsg./ CH_2Cl_2	2060 m	2030 st	1960 Sch	1943 sst	1879 sst	

Tab. 32: Charakteristische Banden in den IR-Schwingungsspektren von $\text{C}_8\text{H}_8(\text{Cyclooctatetraen})$, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}(1,1'\text{-Bicyclohexa-2,4-dien})$, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}(1,1'\text{-Bicyclohepta-2,4-dien})$ im kurzwelligen Bereich in cm^{-1} von $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{CNMe}$ [olen =

Verbindung	Phase	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$				
$\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{CNMe}$	fest/KBr	2178 st	2040 st	1981 sst	1968 sst	1950 sst	1920 sst
	Lsg./ CH_2Cl_2	2160 st	2037 st	1985 st	1968 sst	1932 st	
	Lsg./Hexan	2150 m	2040 st	1996 st	1978 st	1968 st	1950 st
$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{CNMe}$	Film	2156 st	2038 st	1967 sst	1924 sst		
	Lsg./ CH_2Cl_2	2158 st	2038 st	1970 sst	1962 Sch	1924 st	
	Lsg./Hexan	2145 st	2040 st	1990 sst	1978 sst	1972 Sch	1942 sst
$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{CNMe}$	fest/KBr	2156 st	2036 st	1971 sst	1918 sst		
	Lsg./ CH_2Cl_2	2156 st	2036 st	1975 sst	1965 Sch	1922 st	
	Lsg./Hexan	2155 st	2044 st	1993 sst	1979 sst	1975 Sch	1946 sst

auftritt, und durch jeweils 4 - 5 $\nu(\text{CO})$ -Banden gekennzeichnet. Dabei treten erwartungsgemäß sowohl in den Lösungsspektren der Anionen als auch in den CH_2Cl_2 -Spektren der Isonitrilkomplexe wegen der größeren Polarität der Lösungsmittel und wegen Bandenüberlagerung nur 4 $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen auf (Tab. 31, Abb. 23). Dagegen beobachtet man in den n-Hexan-Lösungsspektren der Verbindungen $(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{olen})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ stets die theoretisch möglichen 5 $\nu(\text{CO})$ -Banden (C_s : 3 $\text{A}' + 2 \text{A}''$) (Tab. 32, Abb. 23).

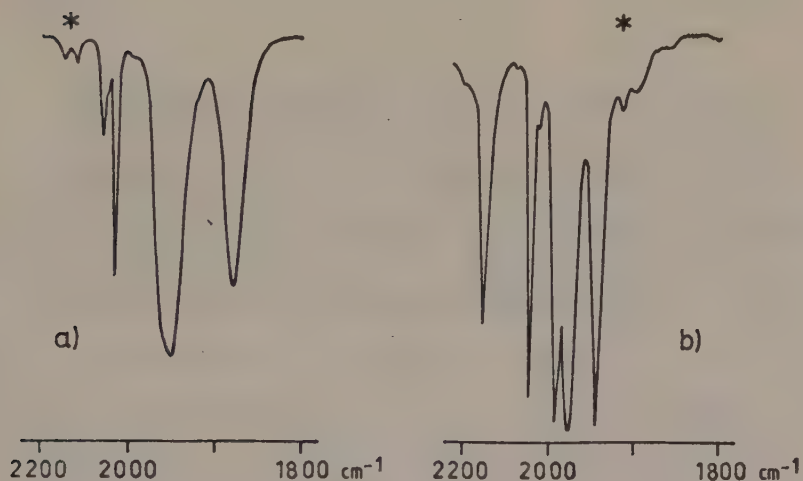


Abb. 23: IR-Spektren von a) $\text{AsPh}_4[\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]$ (Lsg./ CH_2Cl_2) und b) $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{CNMe}$ (Lsg./n-Hexan)

Eine Zuordnung der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen ist durch Vergleich mit den IR-Spektren der einkernigen Komplexe $\text{olenFe}(\text{CO})_3$ [$\text{olen} = \text{C}_6\text{H}_8$ (Cyclohexa-1.3-dien) ²³⁴), C_7H_{10} (Cyclohepta-1.3-dien) ¹⁷⁸), C_8H_8 (Cyclooctatetraen) ²³⁵)] bzw. der Anionen [$\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ ^{45, 48}) (Tab. 6, S. 15) und der Isonitrilverbindungen $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ ¹⁰²) (Tab. 19, S. 58) möglich. Demnach sind bei den Anionen die Banden zwischen $1967 - 1857 \text{ cm}^{-1}$ dem $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}^-$ -Teil und die beiden verbleibenden Absorptionen dem $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Rest zuzuordnen.

In ähnlicher Weise entsprechen bei den Isonitrilderivaten die Banden bei $1996 - 1967$ und $1950 - 1918 \text{ cm}^{-1}$ dem $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ -Rest und die übrigen $\nu(\text{CO})$ -Banden dem $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Teil.

Somit charakterisieren die kurzwelligen IR-Spektren die Anionen [$\text{olenFe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]^-$ und die entsprechenden Neutralverbindungen $\text{olen Fe}_2(\text{CO})_5\text{CNMe}$ eindeutig als Monocyano- bzw. Monoisonitril-pentacarbonyl-dieisen-Komplexe, d.h., der nucleophile Angriff des $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ erfolgt nur an einer $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe, während die andere Molekülhälfte unverändert bleibt.

1.2. Diskussion der ^1H -NMR-Spektren

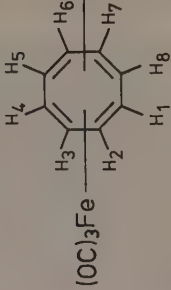
Die Protonenresonanzspektren von $[\text{olenFe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]^-$ und $\text{olenFe}_2(\text{CO})_5\text{CNMe}$ [$\text{olen} = \text{C}_8\text{H}_8$ (Cyclooctatetraen), $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ (1,1'-Bicyclohexa-2.4-dien), $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$ (1,1'-Bicyclohepta-2.4-dien)] sind mit Ausnahme des Cyclooctatetraen-Derivates aufgrund der protonenreichen Ringsysteme äußerst kompliziert. Jedoch ist eine Interpretation durch Vergleich mit den ^1H -NMR-Spektren der Ausgangsverbindungen $\text{olenFe}_2(\text{CO})_6$ [$\text{olen} = \text{C}_8\text{H}_8$ (Cyclooctatetraen), $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ (1,1'-Bicyclohexa-2.4-dien), $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$ (1,1'-Bicyclohepta-2.4-dien)]^{172, 179, 235} möglich (Tab. 33).

So werden die Protonenresonanzen der Olefinhälfte, die an dem $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}^-$ - bzw. $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ -Rest gebunden ist, erwartungsgemäß nach höherem Feld verschoben. Dagegen können diejenigen Signalgruppen, die in ihrer chemischen Verschiebung nahezu unverändert geblieben sind, dem Olefin-Teil zugeordnet werden, an dem der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Rest koordiniert ist.

In den Spektren von $\text{AsPh}_4[\text{olenFe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]$ [$\text{olen} = \text{C}_{12}\text{H}_{14}$, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$] treten darüberhinaus bei ca. 7,8 ppm die breiten Absorptionen des $[\text{AsPh}_4]^+$ -Kations auf, während bei den Isonitrilkomplexen das charakteristische Singulett für die Methylenprotonen des CNMe-Liganden bei ca. 3,15 ppm zu beobachten ist.

Somit zeigen die ^1H -NMR-Spektren der zweikernigen Anionen und der entsprechenden Methylisonitril-Derivate ein-

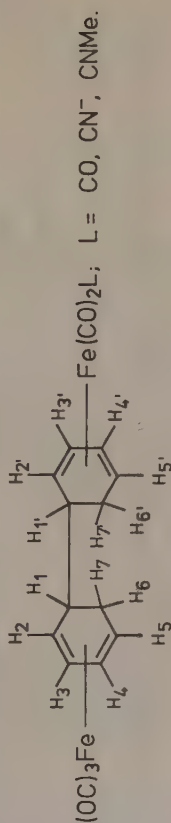
Tab. 33: Chemische Verschiebungen in den ^1H -NMR-Spektren von $\text{olenFe}_2(\text{CO})_6$ [$\text{olén} = \text{C}_8\text{H}_8, \text{C}_{12}\text{H}_{14}, \text{C}_{14}\text{H}_{18}$], $\text{Na}[\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]$, $\text{AsPh}_4[\text{olenFe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]$ [$\text{olen} = \text{C}_{12}\text{H}_{14}, \text{C}_{14}\text{H}_{18}$] und $\text{olenFe}_2(\text{CO})_5\text{CNMe}$ [$\text{olen} = \text{C}_8\text{H}_8, \text{C}_{12}\text{H}_{14}, \text{C}_{14}\text{H}_{18}$] in ppm (δ) rel. TMS (Lösung/ CDCl_3)

Verbindung	Zuordnung und chemische Verschiebungen			
				
	$\text{H}_2/3, \text{H}_6/7$	N-Me	$\text{H}_1/4$	$\text{H}_5/8$
$\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ 235)	5,58 (M, 4H)		----- 3,10 ----- (M, 4H)	
$\text{Na}[\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]/\text{a}$)	5,46		3,26	2,58
$\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{CNMe}$	5,58 (M, 4H)	3,17 (S, 3H)	3,10 (M, 2H)	2,66 (M, 2H)
a) Solvens: Aceton- d_6				

Tab. 33 (Forts.):

Verbindung

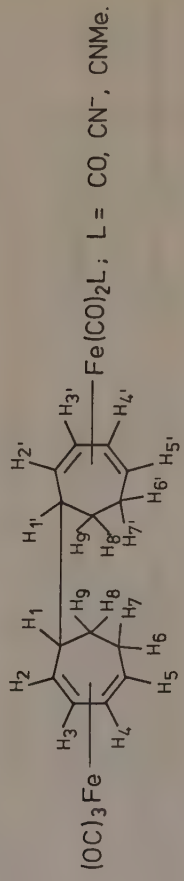
Zuordnung und chemische Verschiebungen



$(OC)_3Fe$ — H_3, H_4, H_5, H_6, H_7 — $Fe(CO)_2L$; $L = CO, CN^-, CNMe.$

	-Ph	$H_{3/4}, H_{3/4'}$	N-Me	$H_{2/5}$	$H_{2/5'}$	$H_{6/7}$	$H_{6/7'}$	H_1	$H_{1'}$	
$C_{12}H_{14}Fe_2(CO)_6$ ¹⁷²⁾		5,18 (M, 4H)		--- 2,92 --- (M, 4H)		--- 1,72 --- (M, 4H)		--- 1,10 --- (M, 2H)		
AsPh ₄ [C ₁₂ H ₁₄ Fe ₂ (CO) ₅ CN]	7,85 (M, 20H)	5,25 (M, 4H)		--- 2,57 --- (M, 4H)		--- 1,71 --- (M, 6H)				
C ₁₂ H ₁₄ Fe ₂ (CO) ₅ CNMe		5,14 (M, 4H)	3,14 (S, 3H)	2,93 (M, 2H)	2,56 (M, 2H)	1,65 (M, 2H)	1,45 (M, 2H)	1,12 (M, 1H)	0,77 (M, 1H)	

Tab. 33 (Forts.):

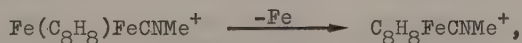
Verbindung	Zuordnung und chemische Verschiebungen									
										
	-Ph	H ₃ /4, H ₃ /4'	N-Me	H ₂ /5	H ₂ /5'	H ₁ /6/7	H ₁ /6/7'	H ₈ /9	H ₈ /9'	
C ₁₄ H ₁₈ Fe ₂ (CO) ₆ ¹⁷⁹⁾	5,24			---	2,79	---	1,83	---	1,00	---
AsPh ₄ [C ₁₄ H ₁₈ Fe ₂ (CO) ₅ CN]	7,73 (M, 20H)	5,19 (M, 4H)		---	3,02	---	1,86	---	1,22	---
					(M, 4H)		(M, 6H)		(M, 4H)	
C ₁₄ H ₁₈ Fe ₂ (CO) ₅ CNMe	5,07 (M, 4H)	3,15 (S, 3H)		2,76 (M, 2H)	2,43 (M, 2H)	1,76 (M, 3H)	1,66 (M, 3H)	1,07 (M, 2H)	0,85 (M, 2H)	

deutig, daß die verschiedenen Olefinsysteme sowohl bei der Umsetzung mit $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ als auch bei der anschließenden Alkylierung strukturell unverändert geblieben sind.

1.3. Diskussion der Massenspektren

Während sämtlichen Komplexen $(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{olen})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ [olen = C_8H_8 (Cyclooctatetraen), $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ (1,1'-Bicyclohexa-2.4-dien), $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$ (1,1'-Bicyclohepta-2.4-dien)] die sukzessive CO-Eliminierung zu den Ionen $\text{Fe}(\text{olen})\text{FeCNMe}^+$ gemeinsam ist, variieren zahlreiche Abbauprozesse naturgemäß mit der Art des olefinischen Liganden.

Im Falle der Cyclooctatetraen-Verbindung (Tab. 34, 35) ist hervorzuheben, daß die Bruchstückbildung am Olefin erst dann einsetzt, wenn dessen Brückenstellung durch Eliminierung von Fe gemäß,



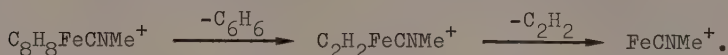
aufgehoben ist.

Das Fragment $\text{C}_8\text{H}_8\text{FeCNMe}^+$ zerfällt dann über zwei olefinspezifische Abbauwege. Einerseits wird C_6H_6 zu $\text{C}_2\text{H}_2\text{FeCNMe}^+$ abgespalten, das in der Folge C_2H_2 abgibt:

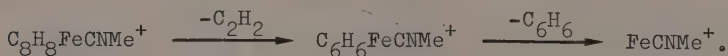
Tab. 34: Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von

$C_8H_8Fe_2(CO)_5CNMe$ [C_8H_8 = Cyclooctatetraen]

m/e	Ion	rel.Int.	m/e	Ion	rel.Int.
397	$C_8H_8Fe_2(CO)_5CNMe^+$	<1	160	$C_8H_8Fe^+$	87,3
369	$C_8H_8Fe_2(CO)_4CNMe^+$	8,7	134	$C_6H_6Fe^+$	97,2
341	$C_8H_8Fe_2(CO)_3CNMe^+$	7,9		$Fe(CO)CNMe^+$	2,5
313	$C_8H_8Fe_2(CO)_2CNMe^+$	1,4	125	$C_2H_4FeCNMe^+$	11,3
285	$C_8H_8Fe_2(CO)CNMe^+$	6,9	123	$C_2H_2FeCNMe^+$	5,9
257	$C_8H_8Fe_2CNMe^+$	33,8	121	$C_5H_5Fe^+$	7,9
	$C_8H_8Fe(CO)_2CNMe^+$	7,7	104	$C_8H_8^+$	53,5
242	$C_8H_8Fe_2CN^+$	32,4	97	$FeCNMe^+$	15,5
229	$C_8H_8Fe(CO)CNMe^+$	54,9	87,5	$C_6H_6FeCNMe^{2+}$	<1
216	$C_8H_8Fe_2^+$	40,8	83	$FeCNH^+$	20,8
201	$C_8H_8FeCNMe^+$	46,5	82	$FeCN^+, C_2H_2Fe^+$	100
175	$C_6H_6FeCNMe^+$		56	Fe^+	

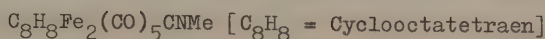


Zum anderen führt die Eliminierung von C_2H_2 aus $C_8H_8FeCNMe^+$ zu $C_6H_6FeCNMe^+$, woran sich die Abspaltung von C_6H_6 zu $FeCNMe^+$ anschließt:



Beide Abbauprozesse, die durch die entsprechenden meta-

Tab. 35: Metastabile Übergänge im Massenspektrum von



m^x	Zerfall	
343,0	$\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{CNMe}^+$ 397	$\xrightarrow{-\text{CO}}$ $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{CNMe}^+$ 369
315,1	$\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{CNMe}^+$ 369	$\xrightarrow{-\text{CO}}$ $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_3\text{CNMe}^+$ 341
287,3	$\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_3\text{CNMe}^+$ 341	$\xrightarrow{-\text{CO}}$ $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_2\text{CNMe}^+$ 313
259,5	$\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_2\text{CNMe}^+$ 313	$\xrightarrow{-\text{CO}}$ $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})\text{CNMe}^+$ 285
231,8	$\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})\text{CNMe}^+$ 285	$\xrightarrow{-\text{CO}}$ $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2\text{CNMe}^+$ 257
204,1	$\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}^+$ 257	$\xrightarrow{-\text{CO}}$ $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})\text{CNMe}^+$ 229
184,0	$\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})\text{CNMe}^+$ 285	$\xrightarrow{-\text{Fe}}$ $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})\text{CNMe}^+$ 229
176,4	$\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})\text{CNMe}^+$ 229	$\xrightarrow{-\text{CO}}$ $\text{C}_8\text{H}_8\text{FeCNMe}^+$ 201
157,2	$\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2\text{CNMe}^+$ 257	$\xrightarrow{-\text{Fe}}$ $\text{C}_8\text{H}_8\text{FeCNMe}^+$ 201
152,4	$\text{C}_8\text{H}_8\text{FeCNMe}^+$ 201	$\xrightarrow{-\text{C}_2\text{H}_2}$ $\text{C}_6\text{H}_6\text{FeCNMe}^+$ 175
118,5	$\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2^+$ 216	$\xrightarrow{-\text{Fe}}$ $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}^+$ 160
112,2	$\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}^+$ 160	$\xrightarrow{-\text{C}_2\text{H}_2}$ $\text{C}_6\text{H}_6\text{Fe}^+$ 134
75,3	$\text{C}_8\text{H}_8\text{FeCNMe}^+$ 201	$\xrightarrow{-\text{C}_6\text{H}_6}$ $\text{C}_2\text{H}_2\text{FeCNMe}^+$ 123
75,3	$\text{Fe}(\text{CO})\text{CNMe}^+$ 125	$\xrightarrow{-\text{CO}}$ FeCNMe^+ 97
76,5	$\text{C}_2\text{H}_2\text{FeCNMe}^+$ 123	$\xrightarrow{-\text{C}_2\text{H}_2}$ FeCNMe^+ 97
53,8	$\text{C}_6\text{H}_6\text{FeCNMe}^+$ 175	$\xrightarrow{-\text{C}_6\text{H}_6}$ FeCNMe^+ 97
32,3	FeCNMe^+ 97	$\xrightarrow{-\text{CNMe}}$ Fe^+ 56

stabilen Übergänge gestützt werden (Tab. 35), sind im übrigen auch ausgehend vom $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}^+$ zu beobachten (Tab. 34).

Tab. 36: Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von

$C_{12}H_{14}Fe_2(CO)_5CNMe$ [$C_{12}H_{14} = 1,1'$ -Bicyclohexa-2.4-dien]

m/e	Ion	rel.Int.	m/e	Ion	rel.Int.
451	$C_{12}H_{14}Fe_2(CO)_5CNMe^+$	3,3	253	$C_{12}H_{12}FeCNMe^+$	3,2
423	$C_{12}H_{14}Fe_2(CO)_4CNMe^+$	26,9	251	$C_{12}H_{10}FeCNMe^+$	40,9
395	$C_{12}H_{14}Fe_2(CO)_3CNMe^+$	14,0	232	$C_6H_7Fe(CO)_2CNMe^+$	4,4
393	$C_{12}H_{12}Fe_2(CO)_3CNMe^+$	23,7	231	$C_6H_6Fe_2CNMe^+$	17,2
367	$C_{12}H_{14}Fe_2(CO)_2CNMe^+$	3,7	219	$C_6H_7Fe(CO)_3^+$	33,3
365	$C_{12}H_{12}Fe_2(CO)_2CNMe^+$	3,0	214	$C_{12}H_{14}Fe^+$	17,2
339	$C_{12}H_{14}Fe_2(CO)CNMe^+$	6,0	212	$C_{12}H_{12}Fe^+$	8,6
337	$C_{12}H_{12}Fe_2(CO)CNMe^+$	18,3	210	$C_{12}H_{10}Fe^+$	49,5
311	$C_{12}H_{14}Fe_2CNMe^+$,	10,8	204	$C_6H_7Fe(CO)CNMe^+$	8,6
	$C_{12}H_{14}Fe(CO)_2CNMe^+$		191	$C_6H_7Fe(CO)_2^+$	21,5
309	$C_{12}H_{12}Fe_2CNMe^+$,	29,0	176	$C_6H_7FeCNMe^+$	20,0
	$C_{12}H_{12}Fe(CO)_2CNMe^+$		175	$C_6H_6FeCNMe^+$	32,3
307	$C_{12}H_{10}Fe_2CNMe^+$,	57,0	163	$C_6H_7Fe(CO)^+$	12,9
	$C_{12}H_{10}Fe(CO)_2CNMe^+$		135	$C_6H_7Fe^+$	84,9
305	$C_{12}H_8Fe_2CNMe^+$,	8,0	134	$C_6H_6Fe^+$	45,5
	$C_{12}H_8Fe(CO)_2CNMe^+$			$Fe(CO)CNMe^+$,	
296	$C_{12}H_{14}Fe_2CN^+$	9,7	125	$C_2H_4FeCNMe^+$	4,4
270	$C_{12}H_{14}Fe_2^+$	6,5	97	$FeCNMe^+$	32,3
268	$C_{12}H_{12}Fe_2^+$	16,1	83	$FeCNH^+$	2,8
266	$C_{12}H_{10}Fe_2^+$	7,5	82	$FeCN, C_2H_2Fe^+$	2,3
255	$C_{12}H_{14}FeCNMe^+$	10,8	56	Fe^+	100

Im Falle von $(\text{OC})_3\text{FeC}_6\text{H}_7\text{-C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ [$\text{C}_{12}\text{H}_{14} = 1,1'$ -Bicyclohexa-2.4-dien] (Tab. 36, 37) ist neben der primären Eliminierung sämtlicher CO-Gruppen die Spaltung der C - C-Bindung zwischen dem $\text{C}_6\text{H}_7\text{-C}_6\text{H}_7$ -Ringsystem als charakteristischer Abbau-prozeß hervorzuheben. Dieser führt, unter Berücksichtigung der sich daran anschließenden CO-Eliminierung, zu den Fragmenten $\text{C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_x^+$ ($x = 3 - 0$) und $\text{C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_x\text{CNMe}^+$ ($x = 2 - 0$), wobei es denkbar ist, daß die Ionen $\text{C}_6\text{H}_7\text{Fe}^+$ und $\text{C}_6\text{H}_7\text{FeCNMe}^+$ auch aus $\text{FeC}_6\text{H}_7\text{-C}_6\text{H}_7\text{FeCNMe}^+$ entstehen.

Während im Massenspektrum von $(\text{CO})_3\text{FeC}_7\text{H}_9\text{-C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$

Tab. 37: Metastabile Übergänge im Massenspektrum von

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{CNMe}$ [$\text{C}_{12}\text{H}_{14} = 1,1'$ -Bicyclohexa-2.4-dien]

m^x	Zerfall			
396,7	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{CNMe}^+$	451	$\xrightarrow{-\text{CO}}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{CNMe}^+$ 423
368,9	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{CNMe}^+$	423	$\xrightarrow{-\text{CO}}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Fe}_2(\text{CO})_3\text{CNMe}^+$ 395
391,0	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Fe}_2(\text{CO})_3\text{CNMe}^+$	395	$\xrightarrow{-2\text{H}}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Fe}_2(\text{CO})_3\text{CNMe}^+$ 393
341,0	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Fe}_2(\text{CO})_3\text{CNMe}^+$	395	$\xrightarrow{-\text{CO}}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Fe}_2(\text{CO})_2\text{CNMe}^+$ 367
313,1	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Fe}_2(\text{CO})_2\text{CNMe}^+$	367	$\xrightarrow{-\text{CO}}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Fe}_2(\text{CO})\text{CNMe}^+$ 339
305,0	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Fe}_2\text{CNMe}^+$	309	$\xrightarrow{-2\text{H}}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{CNMe}^+$ 307
303,0	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{CNMe}^+$	307	$\xrightarrow{-2\text{H}}$	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Fe}_2\text{CNMe}^+$ 305
285,3	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Fe}_2(\text{CO})\text{CNMe}^+$	339	$\xrightarrow{-\text{CO}}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Fe}_2\text{CNMe}^+$ 311
205,2	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{CNMe}^+$	307	$\xrightarrow{-\text{Fe}}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{FeCNMe}^+$ 251
166,6	$\text{C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3^+$	219	$\xrightarrow{-\text{CO}}$	$\text{C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_2^+$ 191

Tab. 38: Charakteristische Fragmente und metastabile Übergänge
im Massenspektrum von $C_{14}H_{18}Fe_2(CO)_5CNMe^+$ [$C_{14}H_{18} =$
1,1'-Bicyclohepta-2.4-dien]

m/e	Ion	rel.Int.	m/e	Ion	rel.Int.
479	$C_{14}H_{18}Fe_2(CO)_5CNMe^+$	< 1	283	$C_{14}H_{18}FeCNMe^+$	8,2
451	$C_{14}H_{18}Fe_2(CO)_4CNMe^+$	3,1	242	$C_{14}H_{18}Fe^+$	20,6
423	$C_{14}H_{18}Fe_2(CO)_3CNMe^+$	4,2	240	$C_{14}H_{16}Fe^+$	16,4
395	$C_{14}H_{18}Fe_2(CO)_2CNMe^+$	2,4	238	$C_{14}H_{14}Fe^+$	3,8
367	$C_{14}H_{18}Fe_2(CO)CNMe^+$	3,8	236	$C_{14}H_{12}Fe^+$	2,0
339	$C_{14}H_{18}Fe_2CNMe^+$, $C_{14}H_{18}Fe(CO)_2CNMe^+$	11,8	160	$C_8H_8Fe^+$	6,0
337	$C_{14}H_{16}Fe_2CNMe^+$, $C_{14}H_{16}Fe(CO)_2CNMe^+$	8,0	149	$C_7H_9Fe^+$	57,8
335	$C_{14}H_{14}Fe_2CNMe^+$, $C_{14}H_{14}Fe(CO)_2CNMe^+$	2,7	148	$C_7H_8Fe^+$	66,7
298	$C_{14}H_{18}Fe_2^+$	10,9	134	$C_6H_6Fe^+$	12,4
296	$C_{14}H_{16}Fe_2^+$	16,0		$Fe(CO)CNMe^+$, $C_2H_4FeCNMe^+$	11,8
294	$C_{14}H_{14}Fe_2^+$	14,4	125		
292	$C_{14}H_{12}Fe_2^+$	4,0	97	$FeCNMe^+$	33,3
			83	$FeCNH^+$	9,7
			82	$FeCN^+$	12,1
			56	Fe^+	100
m^x			Zerfall		
424,6	$C_{14}H_{18}Fe_2(CO)_5CNMe^+$	479	$\xrightarrow{-CO}$	$C_{14}H_{18}Fe_2(CO)_4CNMe^+$	451
396,7	$C_{14}H_{18}Fe_2(CO)_4CNMe^+$	451	$\xrightarrow{-CO}$	$C_{14}H_{18}Fe_2(CO)_3CNMe^+$	423
368,9	$C_{14}H_{18}Fe_2(CO)_3CNMe^+$	423	$\xrightarrow{-CO}$	$C_{14}H_{18}Fe_2(CO)_2CNMe^+$	395
341,0	$C_{14}H_{18}Fe_2(CO)_2CNMe^+$	395	$\xrightarrow{-CO}$	$C_{14}H_{18}Fe_2(CO)CNMe^+$	367
313,1	$C_{14}H_{18}Fe_2(CO)CNMe^+$	367	$\xrightarrow{-CO}$	$C_{14}H_{18}Fe_2CNMe^+$	339

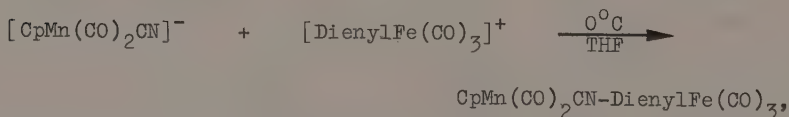
[$C_{14}H_{18}$ = 1,1'-Bicyclohepta-2.4-dien] (Tab. 38) eine ähnliche Spaltung des C_7H_9 - C_7H_9 -Ringsystems nicht einwandfrei nachweisbar ist, haben beide Komplexe die Eliminierung von Fe aus den CO-freien Ionen $Fe(C_{12}H_{14})FeCNMe^+$ bzw. $Fe(C_{14}H_{18})FeCNMe^+$ (Tab. 36, 38) zu $C_{12}H_{14}FeCNMe^+$ bzw. $C_{14}H_{18}FeCNMe^+$ gemeinsam. Durch Isonitrileeliminierung und Wasserstoffabspaltung entstehen hieraus zahlreiche wasserstoffärmere Fragmente, die in Tab. 36 und 38 zusammengefaßt sind.

2. Darstellung und Eigenschaften der neuen zweikernigen Metallcarbonyl-Komplexe $\text{RCN-DienylFe(CO)}_3$ mit Dienyl-isonitril-Brücken

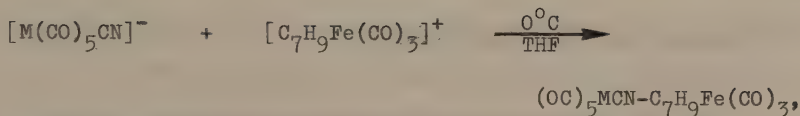
[R = CpMn(CO)_2 , Cr(CO)_5 , W(CO)_5 ; Dienyl = C_6H_7 (Cyclohexa-2.4-dien-1-yl), C_7H_9 (Cyclohepta-2.4-dien-1-yl)]

In den vorangegangenen Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß anionische Cyano-carbonylmetallate $[\text{LM(CO)}_x\text{CN}]^-$ (L, M, x: siehe Tab. 2, S. 5) mit Nucleophilen wie MeJ, $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ oder RCl [R = SiMe_3 , GeMe_3 , SnMe_3] leicht in die entsprechenden Isonitril-Derivate überführt werden können. Es war nun von Interesse, solche Versuche auch mit cyclischen Dienyl-metallcarbonyl-Kationen durchzuführen, die in neuester Zeit als sehr milde Alkylierungsagentien eine weitverbreitete Anwendung (172-174, 179, 211-214, 218, 236-257) erfahren haben und sich daher für die Darstellung zweikerniger isonitrilverbückter Metallcarbonyl-Derivate eignen.

Setzt man die besonders stabilen Cyano-carbonylmetallate $[\text{CpMn(CO)}_2\text{CN}]^-$ und $[\text{M(CO)}_5\text{CN}]^-$ [M = Cr, W] mit den Elektrophilen $[\text{C}_6\text{H}_7\text{Fe(CO)}_3]^+$ bzw. $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Fe(CO)}_3]^+$ um, so lassen sich in guten Ausbeuten die gelben, zweikernigen dienyl-isonitrilverbückten Komplexe $\text{RCN-DienylFe(CO)}_3$ isolieren (Abb. 24):



[Dienyl = C_6H_7 (Cyclohexa-2.4-dien-1-yl), C_7H_9 (Cyclohepta-2.4-dien-1-yl)];



[M = Cr, W].

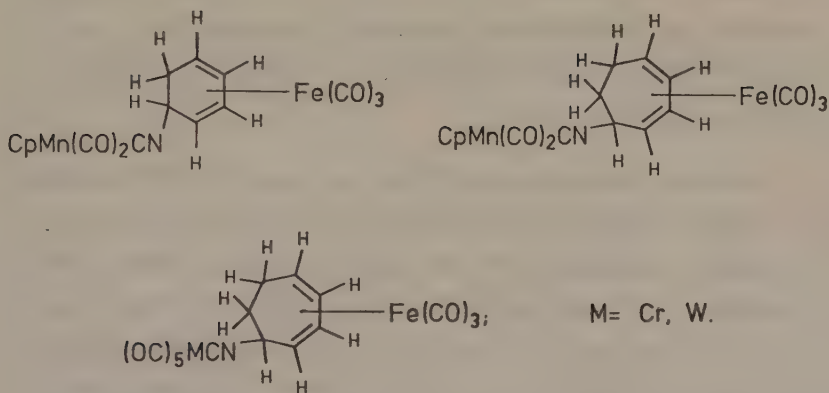


Abb. 24: Neue zweikernige dienylnitritil-verbrückte Komplexe

Die neuen Verbindungen, die in allen polaren und unpolaren Solvenzien gut löslich sind, erweisen sich im Festzustand als bemerkenswert stabil. Während sich die Cr- und W-Derivate in Lösung allmählich zersetzen, lassen sich $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CN}$ -Dienyl- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ [Dienyl = C_6H_7 (Cyclohexa-2.4-dien-1-yl), C_7H_9 (Cyclohepta-2.4-dien-1-yl)] sogar säulenchromatographisch reinigen.

Sämtliche Komplexe werden anhand ihrer Analysen, Massen-, IR- und ^1H -NMR-Spektren charakterisiert. Die Verbindung $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3$ wurde auch ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht.

2.1. Diskussion der Massenspektren

In den Massenspektren der Verbindungen $\text{RCN-DienylFe(CO)}_3$ [$\text{R} = \text{CpMn(CO)}_2$, Cr(CO)_5 , W(CO)_5 ; Dienyl = C_6H_7 (Cyclohexa-2.4-dien-1-yl), C_7H_9 (Cyclohepta-2.4-dien-1-yl)] wird das jeweilige Molekülion mit hinreichender Intensität registriert und somit die zweifelsfreie Identifizierung der vermessenen Substanzen ermöglicht (Tab. 39, 40).

Der massenspektroskopische Abbau der Komplexe ist vor allem durch zwei Primärprozesse gekennzeichnet, wobei einerseits die sukzessive Abspaltung sämtlicher CO-Gruppen und andererseits die Eliminierung der intakten $\text{CpMn(CO)}_2\text{CN-}$, $\text{Cr(CO)}_5\text{CN-}$ bzw. $\text{W(CO)}_5\text{CN-}$ Liganden aus dem Molekülion miteinander konkurrieren. Die hierdurch entstehenden Fragmente $\text{CpMnCN-C}_6\text{H}_7\text{Fe}^+$, $\text{CpMnCN-C}_7\text{H}_9\text{Fe}^+$ und $\text{MCN-C}_7\text{H}_9\text{Fe}^+$ [$\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$] bzw. $\text{C}_6\text{H}_7\text{Fe(CO)}_3^+$ und $\text{C}_7\text{H}_9\text{Fe(CO)}_3^+$ werden in der Folge durch Eliminierung von CpMnCN , MCN [$\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$] bzw. CO zu $\text{C}_6\text{H}_7\text{Fe}^+$ bzw. $\text{C}_7\text{H}_9\text{Fe}^+$ abgebaut.

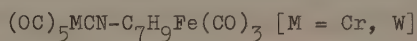
Die leichte Spaltbarkeit der $\text{RCN-Dienyl-Bindung}$ läßt auf eine exo-Substitution des cyclischen Ringsystems schließen, da die bevorzugte Abspaltung von exo-ständigen Liganden im Vergleich zu den entsprechenden endo-substituierten Ringsystemen gut untersucht ist (258, 259).

Somit lassen sich einerseits die neuen Verbindungen durch die Massenspektren eindeutig identifizieren; und andererseits kann auf einen exo-ständigen Cyano-carbonylmetall-Rest geschlossen werden.

Tab. 39: Charakteristische Fragmente in den Massenspektren von
 $\text{CpMn(CO)}_2\text{CN-DienylFe(CO)}_3$ [Dienyl = C_6H_7 (Cyclohexa-
 2.4-dien-1-yl), C_7H_9 (Cyclohepta-2.4-dien-1-yl)]

Ion	rel.Int. für Dienyl =	
	C_6H_7	C_7H_9
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2\text{CN-DienylFe(CO)}_3^+ = \text{MI}^+$	3,3	2,5
$[\text{MI} - \text{CO}]^+$	1,1	<1
$[\text{MI} - 2\text{CO}]^+$	26,7	20,3
$[\text{MI} - 3\text{CO}]^+$	18,9	20,1
$[\text{MI} - 4\text{CO}]^+$	18,2	16,4
$[\text{MI} - 5\text{CO}]^+$	16,7	17,1
DienylFe(CO)_3^+	74,4	67,2
DienylFe(CO)_2^+	67,8	48,1
DienylFe(CO)^+	57,8	54,6
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2^+$	16,7	24,3
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}^+$	26,7	45,2
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^+$	97,8	80,9
DienylFe^+	88,9	76,3
$\text{C}_6\text{H}_6\text{Fe}^+$	72,2	56,2
$\text{C}_3\text{H}_2\text{Mn}^+$	13,3	9,8
MnCN^+	30,0	18,9
Dienyl^+	100	91,2
C_6H_6^+	53,3	46,7
C_5H_5^+	86,7	82,3
Fe^+	88,9	87,8
Mn^+	100	100

Tab. 40: Charakteristische Fragmente in den Massenspektren von



Ion	rel.Int. für M =	
	Cr	W
$\cdot(\text{OC})_5\text{MCN-C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_3^+ = \text{MI}^+$	1,1	< 1
$[\text{MI} - \text{CO}]^+$	< 1	< 1
$[\text{MI} - 2\text{CO}]^+$	< 1	< 1
$[\text{MI} - 3\text{CO}]^+$	< 1	< 1
$[\text{MI} - 4\text{CO}]^+$	1,2	< 1
$[\text{MI} - 5\text{CO}]^+$	2,1	2,4
$[\text{MI} - 6\text{CO}]^+$	2,5	3,8
$[\text{MI} - 7\text{CO}]^+$	8,0	4,3
$\text{MCN-C}_7\text{H}_9\text{Fe}^+$	15,3	5,7
$\text{MCN-C}_7\text{H}_7\text{Fe}^+$	8,7	4,3
$\text{C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_3^+$	58,0	34,8
$\text{C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_2^+$	16,7	33,8
$\text{C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})^+$	20,7	36,2
$\text{C}_7\text{H}_9\text{Fe}^+$	12,0	16,3
$\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}^+$	39,3	45,4
$\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}^+$	24,0	29,2
$\text{C}_6\text{H}_6\text{Fe}^+$	15,3	17,9
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+$	7,3	11,2
C_7H_7^+	100	100
C_5H_5^+	80,0	76,4
M^+	21,3	11,0
Fe^+	22,7	21,0

Bemerkenswerterweise werden keine eisenfreien Ionen $[\text{RCN-Dienyl}]^+$ registriert, was damit zusammenhängt, daß die positive Ladung bei der Fragmentierung von $\text{RCN-DienylFe(CO)}_3^+$ [$\text{R} = \text{CpMn(CO)}_2, \text{Cr(CO)}_5, \text{W(CO)}_5$; Dienyl = C_6H_7 (Cyclohexa-2.4-dien-1-yl), C_7H_9 (Cyclohepta-2.4-dien-1-yl)] stets an den eisenhaltigen Bruchstücken $\text{C}_6\text{H}_7\text{Fe(CO)}_x^+$ bzw. $\text{C}_7\text{H}_9\text{Fe(CO)}_x^+$ ($x = 3-0$) verbleibt, da sie in diesen Systemen in besonders hohem Maße stabilisiert werden kann.

Ionen, die durch Wasserstoffabspaltung aus CO-freien Bruchstücken entstehen, sind der Übersicht halber nur teilweise in Tab. 39, 40 aufgenommen.

Die relativen Intensitäten der angegebenen Fragmente sind auf ^{52}Cr , ^{56}Fe und ^{184}W bezogen und hinsichtlich ihrer Isotopenbeiträge korrigiert.

2.2. Diskussion der IR-Spektren

In den n-Hexan-Lösungsspektren $\text{RCN-DienylFe(CO)}_3$ [$\text{R} = \text{CpMn(CO)}_2, \text{Cr(CO)}_5, \text{W(CO)}_5$; Dienyl = C_6H_7 (Cyclohexa-2.4-dien-1-yl), C_7H_9 (Cyclohepta-2.4-dien-1-yl)] beobachtet man zwischen 2145 und 2090 cm^{-1} eine mittelstarke $\nu(\text{CN})$ -Bande, die dem verbrückenden Isonitril-Liganden zuzuordnen ist (Tab. 41). Weiterhin sind den Lösungsspektren zwei intensive

Tab. 41: $\nu(\text{CN})$ - und $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen in den IR-Spektren von $\text{RCN-DienylFe(CO)}_3$ in cm^{-1}

Verbindung	Phase		Zuordnung
	fest/KBr	Lsg./Hexan	
$\text{CpMn(CO)}_2\text{CN-C}_6\text{H}_7\text{Fe(CO)}_3$ [C_6H_7 = Cyclohexa-2.4-dien-1-yl]	2124 m	2094 m	$\nu(\text{CN})$
	2060 st	2056 st	$\nu(\text{CO})$
	1978 st	1989 st	
	1962 sst	1951 st	
	1948 st	1909 st	
	1933 sst		
	1874 sst		
	1849 Sch		
$\text{CpMn(CO)}_2\text{CN-C}_7\text{H}_9\text{Fe(CO)}_3$ [C_7H_9 = Cyclohepta-2.4-dien-1-yl]	2120 m	2090 m	$\nu(\text{CN})$
	2056 st	2056 st	$\nu(\text{CO})$
	1975 st	1989 sst	
	1960 sst	1951 st	
	1946 st	1909 st	
	1931 sst		
	1870 sst		
	1849 Sch		
$(\text{OC})_5\text{CrCN-C}_7\text{H}_9\text{Fe(CO)}_3$ [C_7H_9 = Cyclohepta-2.4-dien-1-yl]	2154 m	2140 m	$\nu(\text{CN})$
	2048 st	2060 m	$\nu(\text{CO})$
	1990 Sch	2046 st	
	1968 st	1988 st	
	1922 sst	1952 sst	
		1924 s	
$(\text{OC})_5\text{W(CN-C}_7\text{H}_9\text{Fe(CO)}_3$ [C_7H_9 = Cyclohepta-2.4-dien-1-yl]	2160 m	2145 m	$\nu(\text{CN})$
	2070 st	2064 m	$\nu(\text{CO})$
	2052 st	2055 st	
	1998 st	1991 st	
	1975 st	1952 sst	
	1924 sst	1922 s	
	1905 sst		

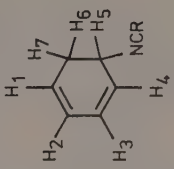
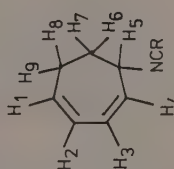
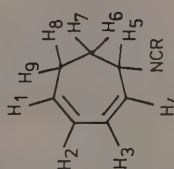
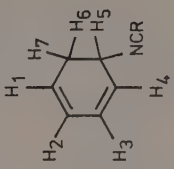
Absorptionen ($A_1 + E$) bei ca. 2050 und 1990 cm^{-1} gemeinsam, die den $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Teil dieser Komplexe charakterisieren. Die verbleibenden 2 bzw. 3 $\nu(\text{CO})$ -Banden entsprechen den jeweiligen Carbonylmetallat-Resten $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ ($A' + A''$) bzw. $\text{M}(\text{CO})_5$ [$M = \text{Cr}, \text{W}$] ($2A_1 + E$), womit die IR-Lösungsspektren diese Komplexe eindeutig als zweikernige Metallcarbonyl-Derivate mit einer Isonitril-Brücke ausweisen.

Während die Festkörperspektren der Cr- und W-Derivate den entsprechenden Lösungsspektren sehr ähnlich sind, treten bei den Verbindungen mit $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ -Resten erhebliche Unterschiede auf, so daß die KBr-Spektren dieser Komplexe wenig Aussagekraft besitzen (Tab. 41).

2.3. Diskussion der ^1H -NMR-Spektren

Sämtliche Protonenresonanzspektren der neuen Verbindungen $\text{RCN-DienylFe}(\text{CO})_3$ [$R = \text{CpMn}(\text{CO})_2, \text{Cr}(\text{CO})_5, \text{W}(\text{CO})_5$; Dienyl = C_6H_7 (Cyclohexa-2.4-dien-1-yl), C_7H_9 (Cyclohepta-2.4-dien-1-yl)] zeigen 4 - 5 komplizierte Signalgruppen mit Multipllettstruktur, die allerdings eindeutig die in 5-Position substituierten Diensysteme charakterisieren (Tab. 42, Abb. 25). Zum einen sind die chemischen Verschiebungen und Multipllettstrukturen der Protonen $\text{H}_1 - \text{H}_4$ des Dien-Teiles denen der unsubstituierten Komplexe $\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ [$\text{C}_6\text{H}_8 = \text{Cyclohexa-1.3-dien}$]

Tab. 42: Chemische Verschiebungen in den ^1H -NMR-Spektren von $\text{RCN-DienylFe}(\text{CO})_3$ [$\text{R} = \text{CpMn}(\text{CO})_2$, $\text{Cr}(\text{CO})_5$, $\text{W}(\text{CO})_6$; Dienyl = C_6H_7 (Cyclohexa-2,4-dien-1-yl), C_6H_9 (Cyclohepta-2,4-dien-1-yl)] in ppm (δ) rel. TMS

Olefinsystem	Verbindung/Solvens	Zuordnung und chemische Verschiebungen					
	$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CN-C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3$ C_6D_6 CDCl_3	$\text{H}_{2/3}$	H_5	$\text{H}_{1/4}$	$\text{H}_{6/7}$		
		4,56 (M,2H)	3,44 4,51 (S,5H)	2,26 3,07 (M,2H)	1,47 2,02 (M,2H)		
	$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CN-C}_6\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_3$ C_6D_6 CDCl_3	$\text{H}_{2/3}$	H_5	$\text{H}_{1/4}$	$\text{H}_{8/9}$	$\text{H}_{6/7}$	
		4,46 5,33 (M,2H)	3,47 4,04 (S,5H)	2,41 2,99 (M,2H)	1,21 1,98 (M,2H)	---	1,68 (M,2H)
	$(\text{CO})_5\text{CrCN-C}_6\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_3$ C_6D_6	$\text{H}_{2/3}$	H_5	$\text{H}_{1/4}$	$\text{H}_{8/9}$	$\text{H}_{6/7}$	
		4,21 (M,2H)	2,96 (M,1H)	2,03 (M,2H)	0,98 (M,2H)	0,57 (M,2H)	
	$(\text{CO})_5\text{WCN-C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3$ C_6D_6 CDCl_3	$\text{H}_{2/3}$	H_5	$\text{H}_{1/4}$	$\text{H}_{8/9}$	$\text{H}_{6/7}$	
		4,18 5,43 (M,2H)	3,03 4,19 (M,1H)	2,00 3,02 (M,2H)	0,98 2,07 (M,2H)	0,55 1,77 (M,2H)	

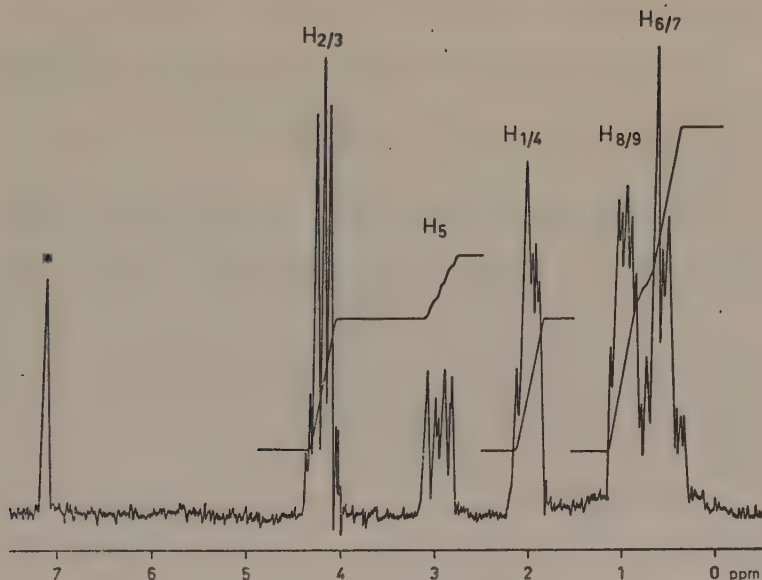


Abb. 25: ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{OC})_5\text{CrCN}-\text{C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_3$ in C_6D_6 (*)

und $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_3$ [C_7H_{10} = Cyclohepta-1.3-dien] (Tab. 20, S. 60) sehr ähnlich, zum anderen sind die chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen $\text{H}_{6/7}$ des substituierten Cyclohexa-1.3-dien- bzw. $\text{H}_{6/7}$ und $\text{H}_{8/9}$ des Cyclohepta-1.3-dien-Ringes nahezu identisch mit denjenigen beim $(\text{C}_6\text{H}_7\text{CN})\text{Fe}(\text{CO})_3$ ¹⁷²⁾ beziehungsweise $(\text{C}_7\text{H}_9\text{OH})\text{Fe}(\text{CO})_3$ ²¹⁴⁾. Dagegen wird die Resonanzlage des Wasserstoffatoms an der Verknüpfungsstelle C_5 des C_6H_7 - bzw. C_7H_9 -Ringes erwartungsgemäß durch den $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CN}$ - bzw. $\text{M}(\text{CO})_5\text{CN}$ -Rest [$\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$] nach tieferem Feld verschoben (Tab. 42).

Bei den beiden Komplexen mit dem CpMn(CO)_2 -Rest tritt zusätzlich ein scharfes Singulett für die Cp-Protonen auf.

Bemerkenswert ist schließlich, daß die chemischen Verschiebungen der Protonen der C_6H_7 - und C_7H_9 -Ringe (Tab. 42) außerordentlich stark lösungsmittelabhängig sind.

Die ^1H -NMR-Spektren zeigen somit eindeutig, daß sämtliche Verbindungen zu den typischen Vertretern von cyclischen Dienmetall-Komplexen gehören. Darüberhinaus wird nachgewiesen, daß der C_6H_7 - bzw. der C_7H_9 -Ring jeweils in C_5 -Position substituiert ist, wobei die Protonenverhältnisse darüberhinaus die Zuordnung der Wasserstoffatome bestätigen.

2.4. Diskussion der ^{13}C -NMR-Spektren von $\text{CpMn(CO)}_2\text{CN-C}_6\text{H}_7\text{Fe(CO)}_3$

Von den vier dienyl-isonitril-verbrückten Komplexen lassen sich lediglich vom $\text{CpMn(CO)}_2\text{CN-C}_6\text{H}_7\text{Fe(CO)}_3$ auswertbare ^{13}C -NMR-Spektren erhalten, da bei den Cr- und W-Derivaten selbst bei tieferen Temperaturen stets CO-Abspaltung eintritt, wie sie auch schon beim $(\text{OC})_5\text{CrCN-C}_6\text{H}_7\text{Fe(CO)}_3$ beschrieben wurde¹¹¹⁾. Beim $\text{CpMn(CO)}_2\text{CN-C}_7\text{H}_9\text{Fe(CO)}_3$ ist nach längeren Meßzeiten eine Zersetzung unter Bildung von $\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe(CO)}_3$ und $\text{CpMn(CO)}_2\text{CNH}$ wahrscheinlich.

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum von $\text{CpMn(CO)}_2\text{CN-C}_6\text{H}_7\text{Fe(CO)}_3$ zeigt bei

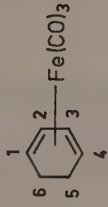
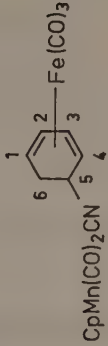
271 K neben dem intensiven Cp-Signal bei 82 ppm 9 weitere Resonanzlinien (Tab. 43, Abb. 26), wobei die 7 Signale bei 179,3 und 88,0 - 32,4 ppm in eindrucksvoller Weise die Dienyl-isonitril-Brücke charakterisieren. So zeigt einmal die chemische Verschiebung des CN-Signals bei tiefem Feld eindeutig die Verknüpfung $\text{Mn-CN-C}_6\text{H}_7$, und zum anderen geht aus den unterschiedlichen chemischen Verschiebungen für die 6 Ringkohlenstoffe hervor, daß ein unsymmetrisches cyclisches 1,3-Dien am Eisen η^4 -koordiniert und am C-Atom 5 heterosubstituiert ist.

Die angegebene Zuordnung ist aus den ^{13}C - ^1H -Kopplungen der nicht entkoppelten Spektren ermittelt, wobei speziell die Zuordnung der C-Atome $\text{C}_{2/3}$ und $\text{C}_{1/4}$ durch Vergleich mit den chemischen Verschiebungen von $\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ möglich ist (Tab. 43).

Damit kann eindeutig nachgewiesen werden, daß der nucleophile Angriff des Cyano-carbonylmetallats $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ am cyclischen Dienylsystem des $[\text{C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ -Kations erfolgt, womit ein Angriff am Eisenatom, wie er bei ähnlichen kationischen Systemen beobachtet wurde (178, 179, 260, 261), oder die Bildung eines nichtkonjugierten π -allyl-, σ -gebundenen Olefin-systems (194, 262), ausgeschlossen werden kann.

Von den beiden ^{13}CO -Signalen (271 K) bei 230,5 und 210,8 ppm, die den beiden CO-Liganden am Mangan bzw. den drei CO-Gruppen am Eisen zugeordnet werden können, erweist sich nur das Signal der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe als stark temperatur-

Tab. 43: Zuordnung und chemische Verschiebungen (δ) in den ^{13}C -NMR-Spektren von $\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ [$\text{C}_6\text{H}_8 = \text{Cyclohexa-1,3-dien}$] und $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CN-C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3$ [$\text{C}_6\text{H}_7 = \text{Cyclohexa-2,4-dien-1-yl}$] in ppm rel. TMS (Isg./Toluol- d_8) bei verschiedenen Temperaturen; J_{CH} in [Hz] in Klammern

$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ ¹³¹⁾						
						
T (K)	"Fe(CO) ₃ "	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
299	212,5	62,5 (159)	85,5 (168)	85,5 (168)	62,5 (159)	24,0 (128)
191	212,7	62,5	85,5	85,5	62,5	23,9
$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CN-C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3$						
						
T (K)	"Mn(CO) ₂ "	"Fe(CO) ₃ "	CN	C ₁	C ₂	C ₃
271	230,5	210,8	179,3	56,4 (D, 159)	83,7 (D, 173)	88,0 (D, 166)
233	230,8	210,6	176,3	56,2	83,6	87,7
211	231,1	214,7	174,4	56,2	83,6	87,6
		209,0				
				C ₄	C ₅	C ₆
				60,2 (D, 161)	52,8 (D, 151)	32,4 (T, 134)
				59,9	52,4	31,8
				59,7	52,3	31,5
						82,0 (D, 178)
						82,1
						82,1

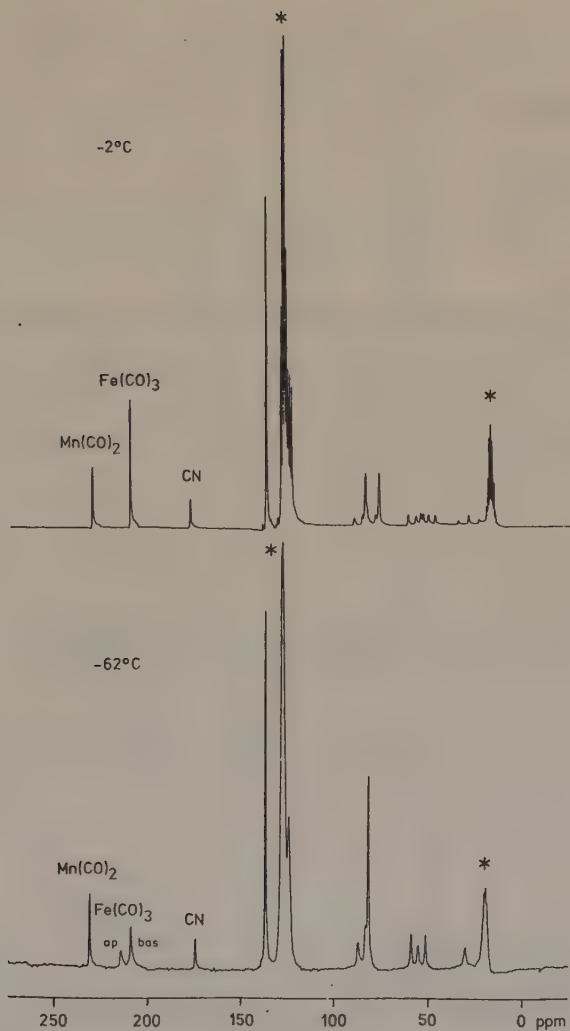


Abb. 26: ^{13}C -NMR-Spektren von $\text{CpMn(CO)}_2\text{CN-C}_6\text{H}_7\text{Fe(CO)}_3$ in $\text{Toluol-}d_8$ (*) bei -2°C (^1H -gekoppelt) und -62°C (entkoppelt)

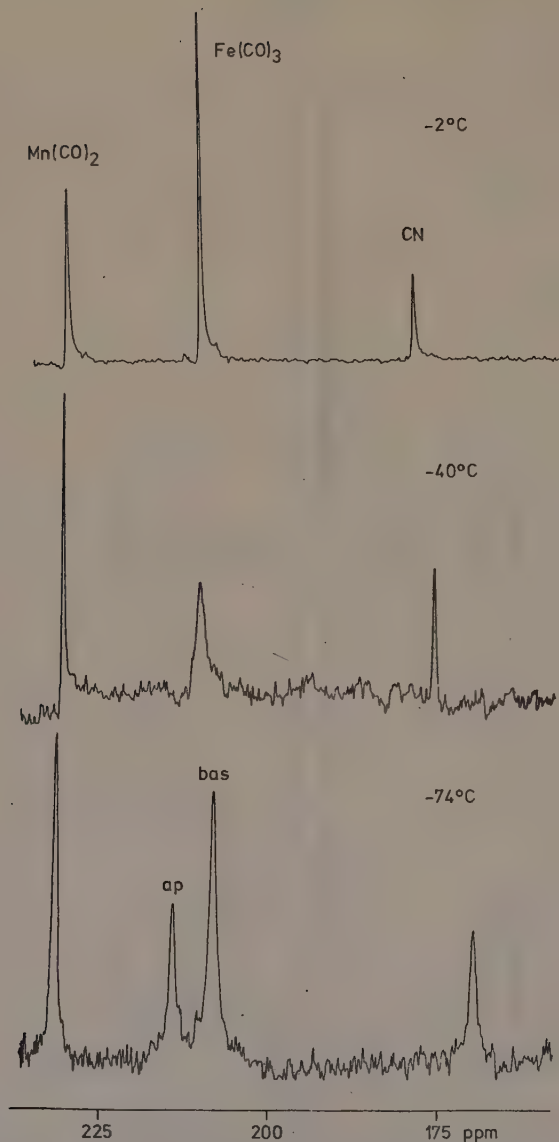


Abb. 27: Temperaturabhängigkeit der ^{13}C O- und ^{13}CN -Signale von $\text{CpMn(CO)}_2\text{CN-C}_6\text{H}_7\text{Fe(CO)}_3$

abhängig (Abb. 27). So charakterisieren die Tieftemperatur- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektren diese Verbindung als typischen Vertreter der $\text{DienFe}(\text{CO})_3$ -Komplexe, da im limitierten Spektrum eine Aufspaltung des Signals in 2 Linien beobachtet wird, während das Signal für die CO-Liganden der $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ -Gruppe unverändert bleibt (Tab. 43, Abb. 26).

Gleichzeitig ist damit gezeigt, daß dieser Komplex in Lösung bei Raumtemperatur fluktuierendes Verhalten besitzt, d.h., daß ein Austausch der CO-Liganden am Eisen stattfindet, wie er bei den $[\text{olenM}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ -Anionen [$\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$] ausführlich beschrieben wurde (siehe Abschnitt B.1.3.).

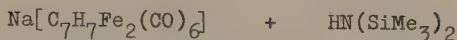
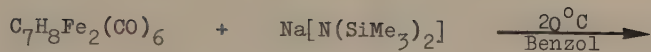
Bemerkenswerterweise liegt jedoch die Koaleszenztemperatur dieses CO-Austausches wesentlich höher als im $\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ ¹³¹). So läßt sich aus der experimentell ermittelten Koaleszenztemperatur $T_c = 225 \text{ K}$ mit Hilfe der Eyring-Gleichung ein $\Delta G^\ddagger$ -Wert von 10,5 kcal/mol errechnen, der damit um über 2 kcal/mol größer ist als der beim $\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ (Tab. 11, S. 35).

D. Deprotonierung von $C_7H_8Fe_2(CO)_6$ [C_7H_8 = Cycloheptatrien]
mit Natrium-bis[trimethylsilyl]-amid

1. Darstellung und Eigenschaften der zweikernigen Anionen
 $[C_7H_7Fe_2(CO)_6]^-$ und $[C_7H_7Fe_2(CO)_5]^-$

Wie die Röntgenstrukturanalyse am $AsPh_4[C_7H_7Fe(CO)_3]$ ¹⁰⁷⁾ ergeben hat, ist die $Fe(CO)_3$ -Gruppe im $[C_7H_7Fe(CO)_3]^-$ -Anion an den η^3 -Allylanion-Teil des C_7H_7 -Ringsystems gebunden. Dagegen ist der Dien-Teil mit seinen 4 π -Elektronen koordinativ nicht beansprucht. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt ⁴⁷⁾, speziell durch photochemische Umsetzungen mit $Fe(CO)_5$ bzw. $Cr(CO)_5 \cdot THF$ auch den Dien-Teil des C_7H_7 -Ringes in dem genannten Anion an eine $Fe(CO)_3$ bzw. $Cr(CO)_4$ -Gruppe zu binden, zumal die Komplexierung des anderen nicht koordinierten Dien-Teils in den isoelektronischen Systemen $C_8H_8Fe(CO)_3$ bzw. $C_8H_8Ru(CO)_3$ ohne Schwierigkeiten gelingt ²⁶³⁻²⁶⁸⁾, wie aus der Bildung der Komplexe $(OC)_3M(C_8H_8)M(CO)_3$ [$M = Fe, Ru$] eindeutig hervorgeht.

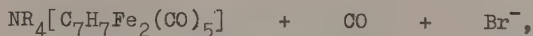
Nachdem die Darstellung solcher zweikerniger cycloheptatrienid-verbrückten Anionen vom $C_7H_7Fe(CO)_3^-$ -Anion ausgehend auf diesem Wege nicht möglich ist, wurde die Deprotonierung des zweikernigen Cycloheptatrien-Komplexes $C_7H_8Fe_2(CO)_6$ mit $Na[N(SiMe_3)_2]$ versucht. Bereits bei Raumtemperatur läuft die Reaktion im Sinne der Gleichung



quantitativ ab, wobei primär der anionische C_7H_7 -verbrückte Hexacarbonyl-eisen-Komplex $\text{Na}[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ gebildet wird.

Die überaus pyrophore Verbindung, deren Farbe von grün nach rot variiert, zersetzt sich bereits im Festzustand nach kurzer Zeit. In polaren Solvenzien bildet sich unter CO-Abspaltung spontan $\text{Na}[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$, eine Beobachtung, wie sie auch beim isoelektronischen $\text{cis-C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ und ebenso beim $\text{cis-C}_8\text{H}_8\text{Ru}_2(\text{CO})_6$ [C_8H_8 = Cyclooctatetraen] gemacht ²⁶⁸⁻²⁷²) und ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt ²⁶⁹) wurde.

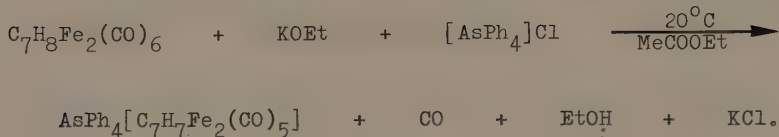
Durch eine Fällungsreaktion mit $[\text{NR}_4]\text{Br}$ [$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$] läßt sich das $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]^-$ -Anion als dunkelrotes, kristallisiertes $\text{NR}_4[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$ stabilisieren:



[$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$; C_7H_7 = Cycloheptatrienid].

Das ebenfalls beständige $\text{AsPh}_4[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$ läßt sich am einfachsten darstellen, wenn man anstelle von $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ Kaliumethylat verwendet und die Umsetzung gleich in Gegenwart

von $[\text{AsPh}_4]\text{Cl}$ vornimmt:



Die neuen Komplexe $\text{NR}_4[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$ [$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$] und $\text{AsPh}_4[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$ lösen sich gut in aprotischen polaren Solvenzien, wie CH_2Cl_2 , $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, MeCN , MeCOOEt und THF ; bei geringstem Luftzutritt zersetzen sich diese tiefroten Lösungen jedoch sehr schnell.

1.1. Diskussion der IR-Spektren

Die IR-Spektren von $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]^-$ und $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_6]^-$ unterscheiden sich im kurzwelligen Bereich deutlich voneinander (Tab. 44, Abb. 28).

Die Festkörper- bzw. Lösungsspektren des $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]^-$ -Anions können aufgrund ihrer 5 $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen ohne Schwierigkeiten einem $\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ -Fragment mit 4 endständigen CO-Liganden und einer CO-Brücke zwischen den beiden Eisenatomen zugeordnet werden (Tab. 44, Abb. 28a). So beobachtet man im Bereich endständiger CO-Gruppen neben einer sehr schwachen kurzwelligen Bande 3 nahezu gleich intensive $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen

Tab. 44: $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen von $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]^-$ und $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_6]^-$ im kurzwelligen Bereich in cm^{-1} ; zum Vergleich $\nu(\text{CO})$ von $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]^-$ und $\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ mit aufgeführt

Verbindung	Phase	$\nu(\text{CO})$							
$\text{Na}[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$	a)	2040 s	1962 sst	1922 sst	1882 sst	1679 m			
$\text{NMe}_4[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$	b)	2037 m	1952 sst	1916 sst	1870 Sch	1850 sst	1835 Sch	1692 st	
	c)	2040 s	1960 st	1918 st	1877 st	1710 m			
$\text{NEt}_4[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$	b)	2036 m	1949 sst	1915 sst	1867 Sch	1855 sst	1833 Sch	1688 st	
	d)	2015 s	1958 st	1913 st	1871 st	1695 m			
$\text{AsPh}_4[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$	b)	2034 s	1947 sst	1902 sst	1865 sst	1854 sst	1847 Sch	1712 st	
	c)	2040 s	1959 st	1917 st	1876 st	1711 m			
$\text{Na}[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$	b)	2045 m	1964 sst	1930 sst	1857 sst	1836 sst	1592 st		
$\text{AsPh}_4[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]^{107)}$	b)	1938 sst	1864 sst	1842 sst					
$\text{C}_4\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_6^{273)}$	e)	2058 st	2015 sst	1992 st	1978 st	1960 m	1935 sst		

a = Lsg./THF, b = fest/KBr, c = Lsg./MeCN, d = Lsg./ CH_2Cl_2 , e = Lsg./n-Hexan

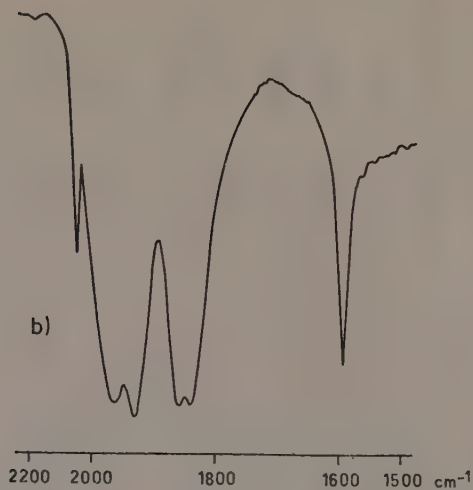
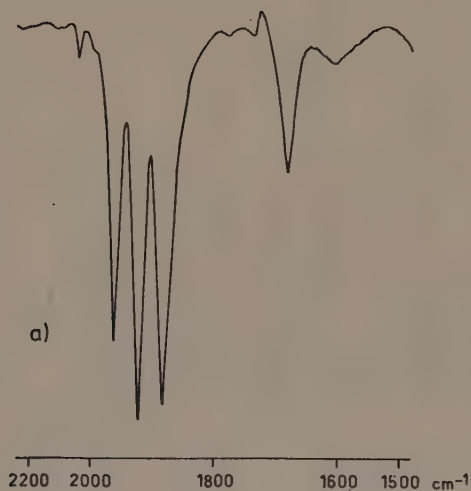


Abb. 28: IR-Spektren von a) $\text{Na}[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$ (Lsg./THF) und
b) $\text{Na}[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ (fest/KBr) im kurzwelligen Bereich

(C_s , $3A' + A''$) und bei $1712 - 1679\text{ cm}^{-1}$ jeweils die charakteristische $\nu(\text{CO})$ -Bande einer CO-Brücke. Das Bandenmuster für die endständigen Carbonylgruppen im $\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ -Fragment deutet auf eine höhere Symmetrie als C_s hin, allerdings sollte bei einer Symmetrieerhöhung nach C_{2v} die kurzwelligste Absorption im IR-Spektrum dann ganz verschwinden.

Im Gegensatz zum $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]^-$ -Anion bereitet die Interpretation des IR-Spektrums von $\text{Na}[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ erhebliche Schwierigkeiten, weil lediglich das KBr-Festkörper-Spektrum nicht jedoch Lösungsspektren aufgenommen werden können. Zwar findet man die für ein $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Fragment mit C_s -Symmetrie erwarteten 6 Banden im kurzwelligen Bereich (Tab. 44, Abb. 28b), allerdings tritt dabei neben 5 $\nu(\text{CO})$ -Banden endständiger Carbonylgruppen eine Absorption bei 1592 cm^{-1} auf, die keiner $\nu(\text{CO})$ -Schwingung einer $\text{Fe} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{Fe}$ -Brücke zugeordnet werden kann.

Wie aus Tab. 44 hervorgeht, stimmen zwar die 3 $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1938 , 1864 und 1842 cm^{-1} weitestgehend mit denjenigen des $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]^-$ -Anions¹⁰⁷⁾ überein. Auf der anderen Seite zeigt das IR-Spektrum der Ausgangsverbindung $\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ ²⁷³⁾, in der formal auch ein $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Fragment vorliegt, ein ganz anderes Bandenmuster.

Somit kann für die äußerst instabile Verbindung $\text{Na}[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ hinsichtlich der Struktur des $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Teiles festgestellt werden, daß tatsächlich 6 CO-Gruppen in diesem Frag-

ment vorhanden sind, wenn man voraussetzt, daß keine Festkörpereffekte auftreten. Davon nimmt mit Sicherheit ein CO-Ligand eine verbrückende Position ein, die aufgrund der langwelligen Verschiebung dieser Absorption als eine "semibridging"-Anordnung (Abb. 29) zwischen den beiden Eisenatomen zu diskutieren wäre ²⁷⁴⁻²⁸⁷, da eine Zuordnung dieser Bande zu einer unkoordinierten C=C-Bindung im C_7H_7 -Ring dieses Anions infolge der sehr hohen Intensität ausscheidet (Abb. 28b).

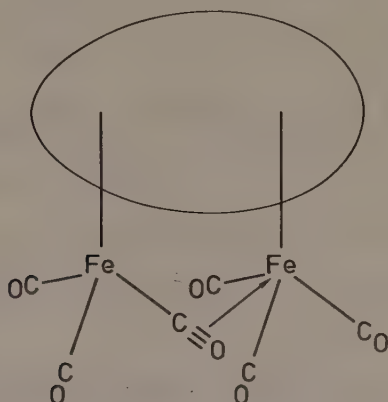


Abb. 29: Mögliche Anordnung der beiden $Fe(CO)_3$ -Gruppen im $[C_7H_7Fe_2(CO)_6]^-$ -Anion

Da im $[C_7H_7Fe_2(CO)_6]^-$ unter Berücksichtigung der Edelgasregel keine Fe - Fe-Bindung mehr vorhanden sein sollte, ergäbe sich dann allerdings ein äußerst komplexes Bindungssystem zum $C_7H_7^-$ -Ringsystem.

1.2. Diskussion der ^1H -NMR-Spektren

Die Protonenresonanzspektren der in Aceton- d_6 gelösten Verbindungen $\text{Na}[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$, $\text{NR}_4[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$ [$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$] und $\text{AsPh}_4[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$ sind durch ein scharfes Singulett bei 3,57 ppm für die Protonen des C_7H_7 -Ringes charakterisiert (Tab. 45), das in seiner Lage von den jeweiligen Kationen völlig unbeeinflusst ist. Die chemische Äquivalenz sämtlicher 7 H-Atome des Ringes bedeutet, daß das C_7H_7 -System in Lösung hohe Fluktionalität besitzt, wie dies auch beim isoelektronischen

Tab. 45: Chemische Verschiebungen in den ^1H -NMR-Spektren von $\text{Na}[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$, $\text{NR}_4[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$ [$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$] und $\text{AsPh}_4[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$ in ppm (δ) rel. TMS (Lsg./Aceton- d_6)

Verbindung	Zuordnung und chemische Verschiebung			
	-Ph	C_7H_7	$-\text{CH}_2$	$-\text{CH}_3$
$\text{Na}[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$	----	3,57 (S, 7H)	----	----
$\text{NMe}_4[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$	----	3,57 (S, 7H)	----	3,49 (S, 12H)
$\text{NEt}_4[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$	----	3,57 (S, 7H)	3,53 (Q, 8H)	1,37 (T, 12H)
$\text{AsPh}_4[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$	8,10 (S, 20H)	3,57 (S, 7H)	----	----
$\text{AsPh}_4[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]^{107)}$	8,06 (S, 20H)	4,70 (S, 7H)	----	----

$C_8H_8Fe_2(CO)_5$ sowohl in Lösung ²⁶⁹⁾ als auch im Festzustand ^{288, 289)} zu beobachten ist.

Im Vergleich zum einkernigen $[C_7H_7Fe(CO)_3]^-$ ¹⁰⁷⁾ findet man darüberhinaus eine Hochfeldverschiebung der Ringprotonen um 1,13 ppm, die ihre Ursache in der Komplexbildung des gesamten ungesättigten Ringsystems und damit in der Beeinflussung dieser Protonen durch zwei Eisenatome hat.

1.3. Diskussion der ^{13}C -NMR-Spektren

Die ^{13}C -NMR-Spektren von $NMe_4[C_7H_7Fe_2(CO)_5]$ (Abb. 30) und $NEt_4[C_7H_7Fe_2(CO)_5]$ zeigen jeweils 3 charakteristische Signale (Tab. 46), wobei die beiden intensitätsschwachen Linien bei tiefem Feld dem Brückencarbonyl-C-Atom und den Kohlenstoffatomen der endständigen CO-Liganden des $Fe_2(CO)_5$ -Fragmentes zuzuordnen sind. Das scharfe Singulett bei ca. 61 ppm entspricht den C-Atomen des C_7H_7 -Ringsystems, die im Vergleich zum einkernigen $[C_7H_7Fe(CO)_3]^-$ ⁴⁷⁾, ebenso wie die Protonen im 1H -NMR-Spektrum, eine deutliche Hochfeldverschiebung erfahren haben. Daneben findet man in den ^{13}C -NMR-Spektren noch die jeweiligen Signale der C-Atome der entsprechenden Kationen (Tab. 46, Abb. 30).

Den hohen fluktuellen Charakter des $[C_7H_7Fe_2(CO)_5]^-$ -Anions zeigen die Tieftemperatur-Spektren in Aceton- d_6 , bei

denen man selbst bei 200 K keine Veränderung des C_7H_7 -Singulets beobachtet (Tab. 46). Infolge der kurzen Pulszeiten, die gewählt werden müssen, um bei tiefen Temperaturen ausreichende scan-Zahlen zu erreichen, ist vermutlich das Signal für das C-Atom der Carbonylgruppe in Brückenposition aufgrund dessen größerer Relaxationszeit zu intensitätsschwach geworden, um noch beobachtbar zu bleiben.

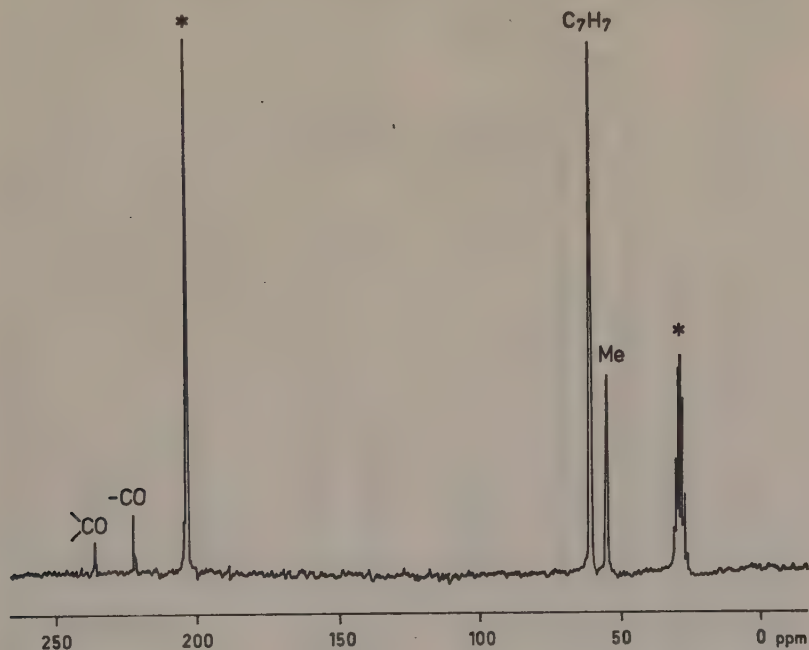


Abb. 30: ^{13}C -NMR-Spektrum von $NMe_4[C_7H_7Fe_2(CO)_5]$ in Aceton- d_6 (*) bei Raumtemperatur

Tab. 46: Chemische Verschiebungen in den ^{13}C -NMR-Spektren von $\text{NR}_4[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$ [R = Me, Et] und $\text{PPN}[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]$ [PPN = $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3$] ⁴⁷⁾ in ppm rel. TMS bei verschiedenen Temperaturen; Kopplungskonstanten in [Hz] in Klammern

Verbindung	Solvens	T (K)	Zuordnung und chemische Verschiebungen (δ)				
$\text{NMe}_4[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$	Aceton- d_6	299	CO	-CO	C_7H_7	$-\text{CH}_3$	
			238,2	224,4	61,1	55,5	
					(D, 159)	(Q, 142)	
$\text{NEt}_4[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$	$\text{CD}_3\text{CN}/\text{THF}-\text{d}_8$ (1:1)	299	CO	-CO	C_7H_7	$-\text{CH}_2$	$-\text{CH}_3$
			239,6	226,1	62,4	53,6	8,2
$\text{NEt}_4[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$	$\text{CD}_3\text{CN}/\text{THF}-\text{d}_8$ (1:1)				(D, 163)	(T, 146)	(Q, 129)
$\text{PPN}[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]$ ⁴⁷⁾	Aceton- d_6	299		225,5	59,2	49,5	5,3
				-CO	C_7H_7		
				224,4	94,3		
					(D, 155)		

2. Röntgenstrukturanalyse von $\text{AsPh}_4[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$

Für röntgenographische Untersuchungen brauchbare Einkristalle konnten zuerst vom $\text{NEt}_4[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$ erhalten werden. Bei der Durchführung der Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen zeigte sich jedoch, daß die Kristalle durch die Luftfeuchtigkeit zerfließen. Wegen der dadurch unruhigen Reflexprofile schien es ratsam, die Strukturbestimmung am $\text{AsPh}_4[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$ durchzuführen, dessen wichtigste Kristalldaten in Tab. 47 zu-

Tab. 47: Kristalldaten von $\text{AsPh}_4[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$

Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{AsFe}_2\text{O}_5$
Formelgewicht	726,23
Gitterkonstanten	$a = 1546(3) \text{ pm}$ $b = 1554(1) \text{ pm}$ $c = 1395(1) \text{ pm}$ $\beta = 111,81(3)^\circ$
Zellvolumen	$3111,6 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Dichten	$d_{\text{pyk}} = 1,50 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ $d_{\text{rö}} = 1,55 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Z	4
Raumgruppe	$P2_1/n$ [Standardaufstellung: $P2_1/c - C_{2h}^5$ (Nr. 14)]
Linearer Absorptionskoeffizient (Ag-K α)	$\mu = 9,98 \text{ cm}^{-1}$
Habitus	säulenförmig

sammengestellt sind.

2.1. Intensitätsmessung und Strukturbestimmung

Für die röntgenographischen Untersuchungen wurden eine Weissenberg-Kamera und ein Vierkreisdiffraktometer verwendet. Aus Tab. 48 sind die festen Einstellwerte des Goniometers ersichtlich.

Tab. 48: Meßbedingungen am Vierkreisdiffraktometer

Gerät	Philips PW 1100/1 (Graphitmonochromator, Scintillationszähler, Impulshöhendiskriminator)
Wellenlänge	$0,5616 \text{ cm}^{-1}$ (Ag-K α)
Abmessungen des vermessenen Kristalls	$0,35 \cdot 0,15 \cdot 0,15 \text{ mm}$
$\mu \cdot r_{\text{max}}$	0,3
$\mu \cdot r_{\text{min}}$	0,15
Meßbereich	1/1 Reflexionskugel bis $\vartheta_{\text{max}} = 18^\circ$
Scanverfahren	$\omega/2\vartheta$
Meßgeschwindigkeit	$0,15^\circ/\text{sec}$
Reflexbreitenkorrektur	$1,0 + 0,2 \tan \vartheta$ (in Grad)
Anzahl der vermessenen Reflexe	11929

Stichprobenartig durchgeführte Kontrollen ergaben ausschließlich scharfe und beinahe symmetrische Reflexprofile. Daneben ließen Ψ -Scans zahlreicher, über den ganzen reziproken Raum verteilter Reflexe eine maximale Intensitätsabweichung von 5% erkennen. Auch der Vergleich aller symmetrieäquivalenten Reflexe erbrachte keine größeren Schwankungen. Daraus wird ersichtlich, daß bei dem günstigen Wert des Produktes $\mu \cdot r$ auf eine Absorptionskorrektur verzichtet werden konnte, ohne die Qualität des Datensatzes herunterzusetzen. Eine Varianzanalyse auf der Basis der Y-Werte ²⁹⁰⁾ machte deutlich, daß der Meßfehler schwächerer Reflexe durch entsprechende Verlängerung der Scanzeit auf das Varianzniveau der stärkeren abgesenkt werden konnte.

Die wichtigsten Angaben der Strukturbestimmung sind aus Tab. 49 zu entnehmen. Ein geeignetes Modell wurde mit Hilfe direkter Methoden der Programmsysteme MULTAN und SHELXTL anläßlich der Workshops 1979 der KSAM gefunden. Vergleichende Angaben der Phasensätze finden sich ebenfalls in Tab. 49. Beide automatischen Routinen erbrachten sofort die Lagen der schwereren Atome As und Fe. Sämtliche C- und O-Lagen wurden anschließenden Fourier- und ΔF -Synthesen entnommen. Die H-Lagen des $[\text{AsPh}_4]^+$ -Kations wurden geometrisch, die des Siebenrings aus ΔF -Synthesen ermittelt und im weiteren Verlauf der Verfeinerung isotrop berücksichtigt. Im Endstadium der Verfeinerung nahmen die Varianzen auf der Basis der ΔF -Werte im Vergleich mit denen der Y-Werte einen ganz ähnlichen und abgeflachten Verlauf an.

Tab. 49: Strukturbestimmungsdaten

Programmsysteme	MULTAN, SHELXTL, SHELX	
Anzahl der unabhängigen Reflexe	4221	
Modellfestlegung	Direkte Methoden in	
	MULTAN	SHELXTL
Startsatz	Aus 499 Reflexen 2898 ψ_0 -Beziehungen	426 Phasen ($E_{\min} = 1,62$) bei 4020 TPR
Figures of merit	Bester COMBINED FOM 2,706	
	ABSFOM 1,24	NQEST -0,769
	ψ_0 1,008	(max. Wert)
	RESID 22,09	$R(\alpha)$.0,012
		(min. Wert)
Verfeinerung	13 Least-Squares-Cyclen	
Anzahl der Parameter	506	
Wichtungsschema	$W = \frac{0,02}{\sigma(F) + g \cdot F^2}$, $g = 0,00001$	
Konvergenz bei den Residuen	$R = 0,048$, $R_w = 0,024$	

Für die Strukturberechnungen bzw. -zeichnungen wurden die Programmsysteme SHELX-76²⁹¹⁾ bzw. ORTEP²⁹²⁾ verwendet.

Eine Zusammenstellung der Orts- sowie der anisotropen und isotropen Temperaturparameter findet sich in Tab. 50 - 52.

Tab. 50: Ortsparameter (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle in Klammern)

a) $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]^-$ -Anion:

Atom	x/a	y/b	z/c
Fe 1	0,9096(0)	0,0112(0)	0,6166(0)
Fe 2	0,7984(0)	0,0413(0)	0,7217(0)
C 71	0,8086(2)	-0,0899(3)	0,5699(3)
C 72	0,8084(2)	-0,0400(3)	0,4880(3)
C 73	0,7931(2)	0,0489(3)	0,4885(3)
C 74	0,7532(3)	0,0915(3)	0,5531(3)
C 75	0,6837(3)	0,0600(3)	0,5874(3)
C 76	0,6835(2)	-0,0210(4)	0,6222(3)
C 77	0,7556(3)	-0,0785(3)	0,6336(3)
H 71	0,8307(15)	-0,1559(16)	0,5686(16)
H 72	1,1683(15)	0,0652(16)	0,5659(16)
H 73	0,8068(15)	0,0849(16)	0,4416(17)
H 74	0,7621(15)	0,1602(16)	0,5568(16)
H 75	0,6408(15)	0,1104(16)	0,5881(16)
H 76	0,6319(15)	-0,0382(16)	0,6534(16)
H 77	0,7651(15)	-0,1309(16)	0,6771(16)
C 1	1,0019(2)	-0,0603(3)	0,6506(3)
O 1	1,0673(2)	-0,1052(2)	0,6715(2)
C 2	0,9755(2)	0,0962(3)	0,5984(2)
O 2	1,0209(2)	0,1515(2)	0,5864(2)
C 3	0,7981(2)	0,1454(3)	0,7698(2)
O 3	0,7956(2)	0,2142(2)	0,8007(2)
C 4	0,8122(2)	-0,0117(2)	0,8372(3)
O 4	0,8190(2)	-0,0468(2)	0,9137(2)
C 5	0,9336(2)	0,0440(2)	0,7564(2)
O 5	0,9984(1)	0,0624(2)	0,8311(2)

Tab. 50 (Forts.):

b) $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^+$ -Kation:

Atom	x/a	y/b	z/c
As	0,9896(0)	0,4057(0)	0,3125(0)
C 12	1,0485(3)	0,2638(3)	0,2251(3)
C 13	1,0485(3)	0,2078(3)	0,1470(3)
C 14	0,9953(2)	0,2228(3)	0,0481(3)
C 15	0,9395(3)	0,2919(3)	0,0258(3)
C 16	0,9375(2)	0,3466(2)	0,1031(3)
C 11	0,9922(2)	0,3322(2)	0,2031(2)
H 12	1,0965(15)	0,2563(16)	0,2858(16)
H 13	1,0937(15)	0,1711(16)	0,1622(17)
H 14	0,9947(14)	0,1857(15)	-0,0085(15)
H 15	0,8976(15)	0,2971(16)	-0,0418(16)
H 16	0,8976(15)	0,3831(16)	0,0949(17)
C 22	0,9441(2)	0,5621(2)	0,1937(3)
C 23	0,9539(2)	0,6480(2)	0,1739(3)
C 24	1,0229(2)	0,6969(2)	0,2431(3)
C 25	1,0814(2)	0,6596(2)	0,3326(3)
C 26	1,0720(2)	0,5747(2)	0,3542(2)
C 21	1,0029(2)	0,5242(2)	0,2841(2)
H 22	0,8955(14)	0,5340(15)	0,1421(16)
H 23	0,9110(14)	0,6715(15)	0,1104(16)
H 24	1,0296(15)	0,7536(16)	0,2236(16)
H 25	1,1284(15)	0,6932(16)	0,3864(16)
H 26	1,1181(14)	0,5476(15)	0,4156(16)

Tab. 50 (Forts.):

Atom	x/a	y/b	z/c
C 32	0,8161(2)	0,4568(2)	0,3271(3)
C 33	0,7314(2)	0,4392(3)	0,3401(3)
C 34	0,7094(2)	0,3580(3)	0,3584(3)
C 35	0,7675(2)	0,2902(2)	0,3616(3)
C 36	0,8509(2)	0,3056(2)	0,3475(2)
C 31	0,8741(2)	0,3876(2)	0,3299(2)
H 32	0,8350(14)	0,5154(15)	0,3176(15)
H 33	0,6955(15)	0,4882(15)	0,3386(16)
H 34	0,6560(14)	0,3427(15)	0,3691(15)
H 35	0,7484(14)	0,2311(15)	0,3680(15)
H 36	0,8904(14)	0,2575(15)	0,3495(15)
C 41	1,0781(2)	0,3342(2)	0,5169(2)
C 43	1,1552(2)	0,3082(3)	0,6016(3)
C 44	1,2435(2)	0,3213(3)	0,6033(3)
C 45	1,2561(2)	0,3600(3)	0,5223(3)
C 46	1,1808(2)	0,3850(2)	0,4362(3)
C 42	1,0912(2)	0,3726(2)	0,4344(2)
H 41	1,0149(14)	0,3180(15)	0,5149(15)
H 43	1,1457(15)	0,2796(16)	0,6599(16)
H 44	1,2954(15)	0,2983(16)	0,6603(17)
H 45	1,3120(16)	0,3653(17)	0,5165(17)
H 46	1,1815(15)	0,4093(15)	0,3718(16)

Tab. 51: Anisotrope Temperaturfaktoren (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle in Klammern)

a) $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]^-$ -Anion:

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe 1	0,0469(3)	0,0437(3)	0,0491(3)	-0,0010(3)	0,0228(2)	0,0013(3)
Fe 2	0,0412(2)	0,0506(3)	0,0475(3)	-0,0035(3)	0,0197(2)	-0,0022(3)
C 71	0,0567(15)	0,0538(17)	0,0931(17)	-0,0157(17)	-0,0021(15)	0,0022(16)
C 72	0,0447(14)	0,1339(19)	0,0450(15)	-0,0277(17)	0,0082(13)	0,0164(17)
C 73	0,0512(15)	0,1216(19)	0,0729(16)	0,0567(17)	0,0132(14)	0,0036(17)
C 74	0,0819(17)	0,0580(17)	0,0690(16)	0,0078(17)	-0,0180(16)	-0,0025(17)
C 75	0,0689(16)	0,1032(19)	0,0545(16)	-0,0238(17)	0,0033(15)	0,0389(17)
C 76	0,0448(14)	0,1287(19)	0,0567(16)	-0,0180(17)	0,0169(13)	-0,0328(17)
C 77	0,0989(17)	0,0520(17)	0,0628(16)	0,0010(16)	-0,0028(16)	-0,0313(16)
C 1	0,0585(15)	0,0623(17)	0,0672(16)	-0,0121(15)	0,0201(14)	-0,0053(15)
O 1	0,0739(13)	0,0864(16)	0,1149(15)	-0,0041(14)	0,0274(12)	0,0326(13)
C 2	0,0680(15)	0,0652(17)	0,0564(15)	-0,0062(16)	0,0345(13)	0,0012(15)
O 2	0,1226(15)	0,0771(16)	0,1261(15)	-0,0093(14)	0,0778(13)	-0,0359(13)
C 3	0,0519(14)	0,0617(17)	0,0497(14)	-0,0100(15)	0,0233(12)	-0,0089(15)
O 3	0,0956(14)	0,0579(14)	0,1007(14)	-0,0241(13)	0,0456(12)	-0,0087(13)
C 4	0,0533(14)	0,0620(17)	0,0650(16)	-0,0075(15)	0,0300(13)	0,0046(14)
O 4	0,1103(14)	0,1021(16)	0,0704(13)	0,0272(13)	0,0522(12)	0,0279(14)
C 5	0,0519(14)	0,0713(17)	0,0481(15)	-0,0022(15)	0,0197(13)	-0,0048(15)
O 5	0,0459(11)	0,1613(17)	0,0579(13)	-0,0272(14)	0,0115(10)	-0,0218(13)

Tab. 51 (Forts.):

b) $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^+$ -Kation:

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
As	0,0395(2)	0,0396(2)	0,0407(2)	0,0033(2)	0,0157(1)	0,0029(2)
C 12	0,1307(18)	0,0858(18)	0,0535(16)	-0,0088(16)	-0,0042(16)	0,0711(16)
C 13	0,1273(18)	0,1058(18)	0,0858(17)	-0,0279(17)	0,0064(16)	0,0829(16)
C 14	0,0592(15)	0,0646(17)	0,0538(15)	-0,0167(15)	0,0186(13)	0,0027(15)
C 15	0,0956(17)	0,0728(17)	0,0511(15)	-0,0145(16)	-0,0032(15)	0,0189(17)
C 16	0,0817(16)	0,0571(17)	0,0647(16)	-0,0131(16)	0,0043(15)	0,0289(15)
C 11	0,0356(13)	0,0403(15)	0,0349(14)	0,0028(13)	0,0112(11)	0,0039(13)
C 22	0,0587(15)	0,0468(16)	0,0510(15)	-0,0006(14)	0,0044(13)	-0,0053(14)
C 23	0,0753(16)	0,0510(17)	0,0551(15)	0,0174(15)	0,0146(14)	0,0012(15)
C 24	0,0691(15)	0,0473(16)	0,0674(15)	0,0043(15)	0,0261(14)	-0,0089(15)
C 25	0,0666(15)	0,0505(17)	0,0706(16)	-0,0014(15)	0,0207(14)	-0,0166(15)
C 26	0,0533(14)	0,0535(17)	0,0515(14)	0,0046(14)	0,0135(13)	-0,0054(14)
C 21	0,0419(13)	0,0385(15)	0,0392(14)	0,0016(13)	0,0180(11)	-0,0010(13)
C 32	0,0477(14)	0,0437(16)	0,0749(15)	-0,0043(15)	0,0245(13)	-0,0007(14)
C 33	0,0500(14)	0,0644(17)	0,0871(16)	-0,0061(16)	0,0296(13)	0,0173(14)
C 34	0,0458(14)	0,0701(17)	0,0746(16)	0,0007(16)	0,0251(13)	-0,0136(15)

Tab. 52: Isotrope Temperaturfaktoren für die H-Atome (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle in Klammern)

Atom	U_{11}	Atom	U_{11}	Atom	U_{11}
H 71	0,0673(21)	H 12	0,0755(21)	H 32	0,0396(21)
H 72	0,0592(21)	H 13	0,0744(21)	H 33	0,0489(21)
H 73	0,0571(21)	H 14	0,0454(21)	H 34	0,0520(21)
H 74	0,0662(21)	H 15	0,0664(21)	H 35	0,0450(21)
H 75	0,0586(21)	H 16	0,0638(21)	H 36	0,0339(21)
H 76	0,0570(21)				
H 77	0,0599(21)	H 22	0,0448(21)	H 41	0,0357(22)
		H 23	0,0553(21)	H 43	0,0516(22)
		H 24	0,0527(21)	H 44	0,0601(22)
		H 25	0,0645(21)	H 45	0,0609(22)
		H 26	0,0407(21)	H 46	0,0422(22)

2.2. Beschreibung der Struktur

Die Geometrie des $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]^-$ -Anions

Die Kristallstruktur von $\text{AsPh}_4[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$ besteht aus diskreten $[\text{AsPh}_4]^+$ -Kationen und $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]^-$ -Anionen. Die Bindungsabstände und -winkel des Anions sind aus Tab. 53, die des $[\text{AsPh}_4]^+$ -Kations aus Tab. 54 zu ersehen. Abb. 31 zeigt eine ORTEP-Zeichnung des zweikernigen Anions, das kein kristallographisches Symmetrieelement enthält. Dennoch besitzt es an-

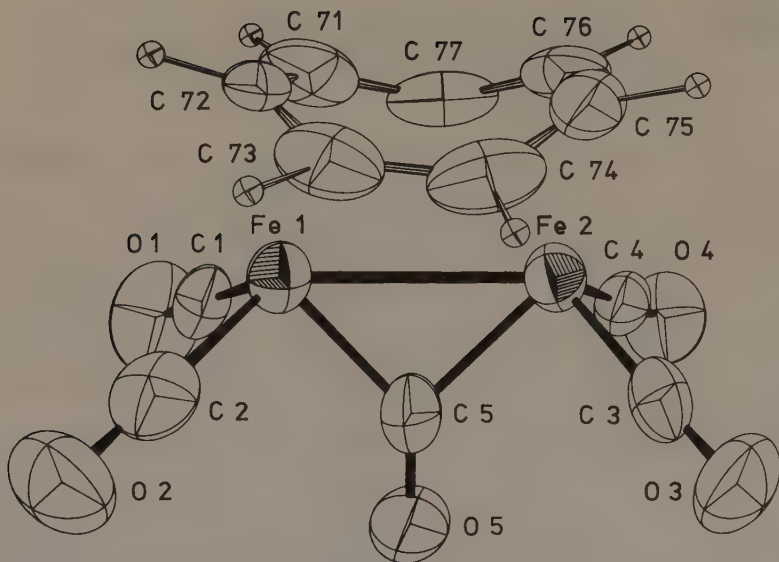


Abb. 31: ORTEP-Zeichnung des $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]^-$ -Anions (die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%)

genähert C_s -Symmetrie, wobei die idealisierte Spiegelebene die beiden Eisenatome, die CO-Brücke und das zentrale C-Atom (C 72) der Allyl-Gruppierung des C_7H_7 -Ringes enthält und die Bindung C 75 - C 76 im Dien-Teil halbiert.

Strukturen mit dem gleichen Bauprinzip, in denen ein Siebenring an zwei Metallatome mit Metall-Metall-Bindung gebunden ist, liegen auch in den Verbindungen $\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Rh}(\text{CO})_2$ ²⁹³⁾ und $\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ ²⁷³⁾ vor. Ebenso stehen die isoelektronischen Cyclooctatetraen-dieisen-Komplexe $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ ²⁹⁴⁾ und

$\text{Me}_4\text{C}_8\text{H}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ ²⁹⁵), deren Ringsysteme ebenfalls 8π -Elektronen enthalten, zur beschriebenen Struktur in enger Beziehung. Ferner sei auf die strukturell verwandte zweikernige Palladium(I)-Verbindung hingewiesen, in der zwei Cyclopentadienyl-Fünfringe die beiden Metallatome überbrücken ²⁹⁶).

Tab. 53: Wichtige Bindungsabstände und -winkel im $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]^-$
(Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle in Klammern)

a). Bindungsabstände [pm]:

Fe 1 - Fe 2	268,3(1)	C 3 - O 3	115,9(5)
		C 4 - O 4	116,8(5)
Fe 1 - C 71	213,9(4)	C 5 - O 5	118,2(3)
Fe 1 - C 72	205,2(3)		
Fe 1 - C 73	209,5(4)	C 71 - C 72	138,0(7)
Fe 1 - C 74	256,9(4)	C 72 - C 73	140,2(7)
Fe 2 - C 74	232,6(4)	C 73 - C 74	143,1(7)
Fe 2 - C 75	206,7(3)	C 74 - C 75	141,6(7)
Fe 2 - C 76	204,6(4)	C 75 - C 76	134,9(7)
Fe 2 - C 77	219,3(4)	C 76 - C 77	139,1(6)
		C 77 - C 71	142,5(7)
Fe 1 - C 1	173,0(4)		
Fe 1 - C 2	174,3(4)	C 71 - H 71	108,3(26)
Fe 1 - C 5	191,5(4)	C 72 - H 72	102,5
Fe 2 - C 3	175,1(4)	C 73 - H 73	94,2(26)
Fe 2 - C 4	175,1(4)	C 74 - H 74	107,5(26)
Fe 2 - C 5	196,3(3)	C 75 - H 75	102,9(25)
		C 76 - H 76	107,4(27)
C 1 - O 1	117,2(4)	C 77 - H 77	99,4(24)
C 2 - O 2	116,1(5)		

Tab. 53 (Forts.):

b) Bindungswinkel [$^{\circ}$]:

Fe 1 - C 1 - O 1	176,0(4)	C 71 - C 72 - C 73	120,0(4)
Fe 1 - C 2 - O 2	178,5(4)	C 72 - C 73 - C 74	124,9(4)
Fe 1 - C 5 - O 5	138,0(3)	C 73 - C 74 - C 75	127,7(4)
Fe 2 - C 3 - O 3	178,4(3)	C 74 - C 75 - C 76	123,2(4)
Fe 2 - C 4 - O 4	178,2(3)	C 75 - C 76 - C 77	122,1(4)
Fe 2 - C 5 - O 5	134,4(3)	C 76 - C 77 - C 71	129,1(4)
Fe 1 - C 5 - Fe 2	87,6(1)	C 77 - C 71 - C 72	128,3(4)

Tab. 54: Wichtige Bindungsabstände und -winkel im $[\text{AsPh}_4]^+$

(Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle in Klammern)

a) Bindungsabstände [pm]:

As - C 11	191,9(3)	As - C 31	191,0(3)
As - C 21	191,0(3)	As - C 42	190,8(2)
C 11 - C 12	133,7(5)	C 31 - C 32	139,2(5)
C 12 - C 13	139,4(7)	C 32 - C 33	141,4(5)
C 13 - C 14	133,9(5)	C 33 - C 34	135,6(6)
C 14 - C 15	133,9(6)	C 34 - C 35	137,5(5)
C 15 - C 16	138,4(6)	C 35 - C 36	139,6(5)
C 16 - C 11	135,4(4)	C 36 - C 31	137,0(5)
C 12 - H 12	90,2(19)	C 32 - H 32	98,0(24)
C 13 - H 13	86,6(24)	C 33 - H 33	93,7(24)
C 14 - H 14	97,4(23)	C 34 - H 34	92,2(25)
C 15 - H 15	92,8(19)	C 35 - H 35	97,8(24)
C 16 - H 16	81,4(25)	C 36 - H 36	95,9(23)

Tab. 54 (Forts.):

C 21 - C 22	138,3(4)	C 42 - C 41	137,5(5)
C 22 - C 23	138,2(5)	C 41 - C 43	139,1(4)
C 23 - C 24	137,3(5)	C 43 - C 44	137,2(5)
C 24 - C 25	136,8(5)	C 44 - C 45	135,7(6)
C 25 - C 26	137,4(5)	C 45 - C 46	138,1(4)
C 26 - C 21	139,2(4)	C 46 - C 42	139,0(5)
C 22 - H 22	93,4(19)	C 43 - H 43	98,4(26)
C 23 - H 23	95,9(19)	C 44 - H 44	96,4(20)
C 24 - H 24	93,9(25)	C 45 - H 45	90,0(27)
C 25 - H 25	97,9(20)	C 46 - H 46	97,9(25)
C 26 - H 26	98,2(19)	C 41 - H 41	99,9(24)

b) Bindungswinkel [$^{\circ}$]:

C 11 - C 12 - C 13	120,4(3)	C 21 - C 22 - C 23	120,7(3)
C 12 - C 13 - C 14	121,2(4)	C 22 - C 23 - C 24	120,5(3)
C 13 - C 14 - C 15	118,4(4)	C 23 - C 24 - C 25	119,0(3)
C 14 - C 15 - C 16	120,7(3)	C 24 - C 25 - C 26	121,3(3)
C 15 - C 16 - C 11	121,0(3)	C 25 - C 26 - C 21	120,3(3)
C 31 - C 32 - C 33	117,6(3)	C 42 - C 41 - C 43	119,3(3)
C 32 - C 33 - C 34	120,9(3)	C 41 - C 43 - C 44	120,3(4)
C 33 - C 34 - C 35	120,9(4)	C 43 - C 44 - C 45	120,1(3)
C 34 - C 35 - C 36	119,4(3)	C 44 - C 45 - C 46	120,9(3)
C 35 - C 36 - C 31	120,1(3)	C 45 - C 46 - C 42	119,3(3)
C 36 - C 31 - C 32	121,0(3)	C 46 - C 42 - C 41	120,1(3)
C 11 - As - C 21	111,9(1)	As - C 11 - C 16	122,1(3)
C 11 - As - C 31	108,1(1)	As - C 21 - C 22	121,0(2)
C 11 - As - C 42	107,1(1)	As - C 21 - C 26	120,8(2)
C 21 - As - C 31	110,3(1)	As - C 31 - C 32	120,3(2)
C 21 - As - C 42	109,2(1)	As - C 31 - C 36	118,6(2)
C 31 - As - C 42	110,2(1)	As - C 42 - C 41	122,2(2)
As - C 11 - C 12	119,7(2)	As - C 42 - C 46	117,6(2)

Die Struktur des $\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ -Fragments

Die Dieisen-pentacarbonyl-Gruppierung besitzt isoliert betrachtet eine deutlich höhere Symmetrie als das gesamte Anion. So erweisen sich insbesondere die $\text{Fe} - \text{C}(\text{CO})$ - und $\text{C} - \text{O}$ -Abstände der terminalen Carbonyl-Liganden bereits innerhalb der zweifachen Standardabweichung als gleich. Damit kann dem $\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ -Fragment sicher C_s -Symmetrie, in guter Näherung aber auch C_{2v} -Symmetrie zugeschrieben werden. Mit durchschnittlich $\bar{d}(\text{Fe} - \text{C}(\text{CO})) = 174 \text{ pm}$ und $\bar{d}(\text{C} - \text{O}) = 117 \text{ pm}$ entsprechen die Bindungsparameter der terminalen CO-Liganden den Literaturwerten; die maximale Abweichung von der Linearität der $\text{Fe} - \text{C} - \text{O}$ -Gruppierung beträgt nur 4° .

Für eine CO-Überbrückung-zweier $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Einheiten findet sich dagegen nur wenig Vergleichsmaterial. Während die $\text{Fe} - \text{C}(\text{O}) - \text{Fe}$ -Gruppierung im $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ aufgrund der Lage-symmetrie des Moleküls (m) exakt symmetrisch gebaut ist, werden sowohl im $\text{Me}_4\text{C}_8\text{H}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ als auch im vorliegenden Fall signifikant verschiedene $\text{Fe} - \text{C}(\text{CO-Brücke})$ -Abstände und $\text{Fe} - \text{C} - \text{O}(\text{Brücke})$ -Winkel von $191,5(4)$ und $196,3(3) \text{ pm}$ bzw. $138,0(3)$ und $134,4(3)^\circ$ gefunden. Der spitze Winkel von $87,6(1)^\circ$ am Brückenkopf-C-Atom drückt klar die typische Dreizentrenbindungssituation C-Ligand-überbrückter Metall-Metall-Bindungen ²⁹⁷⁾ aus ^{298, 299)}, wobei allerdings die erwartete Aufweitung des $\text{C} - \text{O}$ -Abstandes der Carbonylbrücke kaum signifikant ist (Tab. 53a).

Der gefundene Fe - Fe-Abstand [268,3(1) pm] ist der kürzeste unter den hier zum Vergleich herangezogenen ringüberbrückten Dieisen-Komplexen, fällt aber in den weiten Bereich von 237 - 305 pm, der insgesamt für Fe - Fe-Bindungen ²⁹⁷⁾ diskutiert wird ³⁰⁰⁾.

Stereochemie des C₇H₇-Ringes und Diskussion der Koordinationsverhältnisse

Die über den beiden Eisenatomen liegenden Bezirke des gewellten Siebenringsystems sind etwas von der Fe₂(CO)₅-Basis nach oben weggebogen, so daß der Ring angenähert Wannen-Form besitzt. Im wesentlichen lassen sich 3 verschiedene C - C-Bindungsabstände von durchschnittlich 143, 140 und 135 pm feststellen, die in etwa alternierend aufeinander folgen (Abb. 32).

In erster Näherung kann dies als Kombination eines anionischen Allyl-Teil C 71, C 72, C 73 mit einem Dien-Teil C 74, C 75, C 76, C 77 über 2 lange Bindungen C 71 - C 77 und C 73 - C 74 interpretiert werden, wobei der Diederwinkel zwischen den Ebenen der beiden π -Ligandensysteme 51° beträgt. So sind insbesondere zwei gleiche C - C-Abstände [$d(\text{C } 71 - \text{C } 72) \approx d(\text{C } 72 - \text{C } 73) \approx 139 \text{ pm}$] und eine gegenüber den Fe - C(term.)-Bindungen (Fe 1 - C 71, Fe 1 - C 73) deutlich verkürzte Fe - C(zent.)-Bindung (Fe 1 - C 72) für η^3 -Allyl-metallverbin-

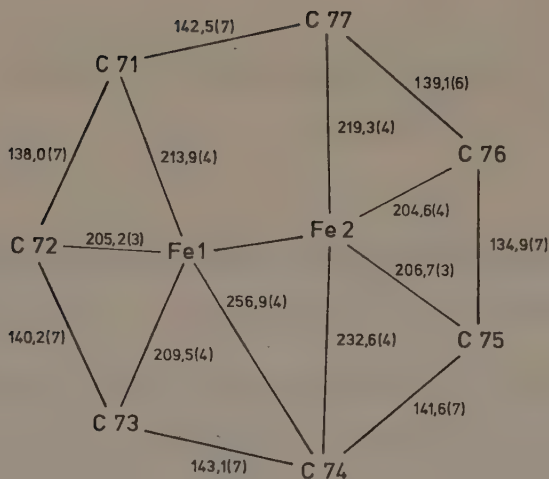


Abb. 32: (Ring)C - C- und Fe - C(Ring)-Abstände im Anion
 $[C_7H_7Fe_2(CO)_5]^-$

dungen ganz allgemein charakteristisch. Als Vierelektronendonatoren können dann der Allylanion- wie der Dien-Teil beiden Eisenatomen gleichermaßen zur Krypton-Konfiguration verhelfen (Abb. 31).

Bei genauer Betrachtung zeigt sich jedoch, daß die Bindung Fe 2 - C 74 mit 232,6(4) pm für eine Fe - C(term.)-Bindung eines Dien-Eisen-Komplexes ungewöhnlich lang ist und sich vom anderen Fe - C(term.)-Abstand [$d(Fe\ 2 - C\ 77) = 219,3(4)$ pm] stark unterscheidet.

Zudem deutet der Abstand Fe 1 - C 74 mit 256,9(4) pm auf einen nicht zu vernachlässigenden Kontakt hin; dagegen ist der nächste nichtbindende intramolekulare Abstand (Fe 1 - C 77) mit 284,2(5) pm wesentlich größer (Tab. 56).

Diese Asymmetrie hat ganz offensichtlich ihre Ursache darin, daß das höher symmetrische $\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ -Fragment ($\approx C_{2v}$) an ein Siebenringsystem mit geringer Symmetrie ($\approx C_s$) gebunden ist. Damit unterscheidet sich die Struktur des $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]^-$ -Anions deutlich von der Stereochemie im $\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Rh}(\text{CO})_2$ und $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_5$, wo jeweils eine Metall-Metall-Hantel über einem Ringsystem vergleichbarer Symmetrie zu liegen kommt. In diesen beiden Fällen ist nämlich eine $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Rh}(\text{CO})_2$ -Gruppe ($\approx C_s$) an einen Siebenring ($\approx C_s$) bzw. ein $\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ -Fragment ($\approx C_{2v}$) an einen C_8H_8 -Ring (C_{2v}) koordiniert. Andererseits bewirkt bereits partielle Methylsubstitution, wie im $\text{Me}_4\text{C}_8\text{H}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ ²⁹⁵⁾, gegenüber der unsubstituierten Form eine Symmetriee erniedrigung, die sich in ähnlich unterschiedlichen Fe - C-Bindungslängen [233(2), 235(2), 250(2) und 252(2) pm] äußert.

Einer Deutung der Bindungsverhältnisse im $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]^-$ -Anion im Sinne einer Bis[η^3 -allyleisen]-Struktur mit einem primär unbeanspruchten Ringkohlenstoffatom (C 74), ähnlich wie sie für $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ und $\text{Me}_4\text{C}_8\text{H}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ diskutiert wird, widerspricht (vgl. Abb. 32):

- a) die klar ausgebildete Dienanordnung mit den Bindungslängen
 $d(\text{C } 74 - \text{C } 75) \approx d(\text{C } 76 - \text{C } 77) \approx 140 \text{ pm}$ und $d(\text{C } 75 - \text{C } 76) \approx 135 \text{ pm}$,

b) der krasse Unterschied von mehr als 30σ in den Fe 2 - C(term.)-Abständen eines angenommenen C 75, C 76, C 77-Allyl-Teils, sowie insbesondere

c) die stark unsymmetrische Anordnung der beiden Eisenatome in Bezug auf C 74 (60σ !)

Daß sich zwei η^3 -Allyleisen-Systeme auch in Verbindung mit einem Siebenring vollsymmetrisch arrangieren können, zeigt beispielsweise die Struktur von $C_7H_8Fe_2(CO)_6$ ²⁷³) (Tab. 55).

Es erscheint daher plausibel, daß im $[C_7H_7Fe_2(CO)_5]^-$ -Anion eine Tendenz zum Symmetrieausgleich zwischen den unterschiedlich gebundenen Eisenatomen besteht. Dies könnte dadurch be-
werkstelligt werden, daß jedes Eisen "im Zeitmittel" sowohl η^3 - als auch η^4 -koordiniert ist. Ein entsprechender dynamischer Prozeß, durch den sämtliche C- und H-Atome des C_7H_7 -Ring-
äquivalent werden, ist durch die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren in Lösung belegt (S. 137, 138).

In diesem Sinne läßt sich die vorliegende Struktur als "Momentaufnahme" einer Rotation des Siebenrings gegen die Fe 1 - Fe 2-Hantel auffassen, bei der sich gerade die Fe 1 - C 74-Bindung ausbildet und gleichzeitig die Fe 1 - C 71-Bindung aufgeweitet wird. Während Fe 1 damit η^4 -Koordination (C 71, C 72, C 73, C 74) erreicht, bewegt sich Fe 2 in Richtung η^3 -Umgebung (C 75, C 76, C 77). Diese Rotationsbewegung kommt auch besonders deutlich in der Form der thermischen Ellipsoide der Ring-C-Atome zum Ausdruck (Abb. 33).

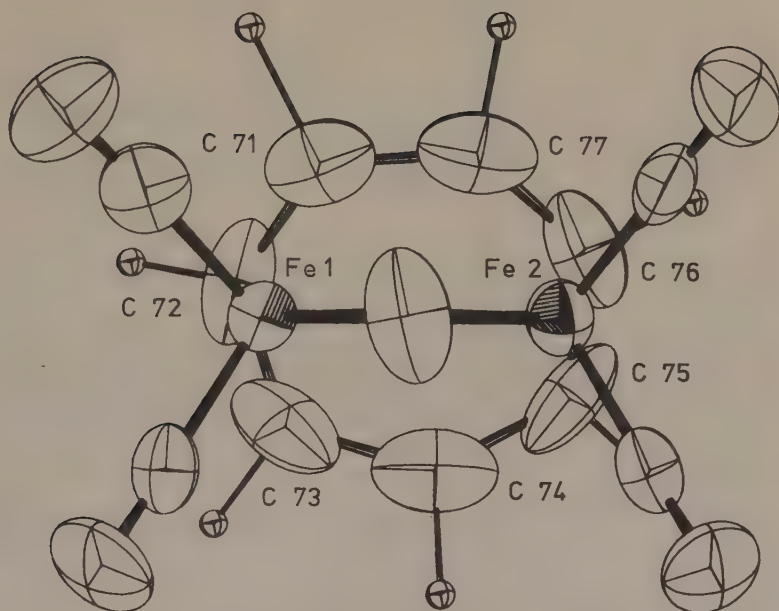
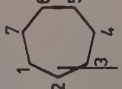
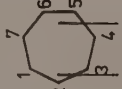
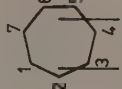
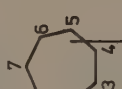


Abb. 33: ORTEP-Zeichnung des $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]^-$ -Anions in Blickrichtung auf die CO-Brücke (die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%)

Ähnliche Rotationsprozesse sind für das Auftreten sehr unsymmetrischer CO-Brücken z. B. in $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ verantwortlich gemacht worden (301, 302).

Tab. 55: Gegenüberstellung der (Ring)C - O- und Metall - C(Ring)-Abstände in $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]^-$ (107), $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]^-$, $\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Rh}(\text{CO})_2$ (293), $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ (294), $\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (273)

Bindung	$[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]^-$	$[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]^-$	$\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Rh}(\text{CO})_2$	$\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_5$	$\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_6$
					
d(Fe - M)	-	268, 3(1)	276, 38(7)	274, 2(3)	286, 6(1)
d(C 1 - C 2)	143, 2(21)	138, 0(7)	139, 6(6)	139, 8(21)	139, 4(5)
d(C 2 - C 3)	141, 2(22)	140, 2(7)	139, 8(7)	141, 0(22)	140, 2(5)
d(C 3 - C 4)	142, 1(24)	143, 1(7)	144, 8(7)	141, 2	145, 8(5)
d(C 4 - C 5)	134, 4(23)	141, 6(7)	142, 2(7)	-	139, 7(0)
d(C 5 - C 6)	142, 8(24)	134, 9(7)	137, 9(7)	-	141, 2(5)
d(C 6 - C 7)	130, 5(25)	139, 1(6)	143, 4(7)	-	150, 1(5)
d(C 7 - C 1)	142, 9(22)	142, 5(7)	144, 9(6)	-	149, 5(5)
d(M - C 1)	211, 3(12)	213, 9(4)	214, 5(4)	213, 6(13)	214, 1(4)
d(M - C 2)	198, 3(10)	205, 2(3)	203, 4(4)	211, 3(13)	204, 3(3)
d(M - C 3)	213, 7(11)	209, 5(4)	214, 1(5)	212, 3(13)	217, 8(3)
d(M - C 4)	-	232, 6(4)	223, 1(5)	249, 6(16)	216, 8(3)
d(M - C 5)	-	206, 7(3)	219, 7(5)	-	204, 1(4)
d(M - C 6)	-	204, 6(4)	219, 9(5)	-	211, 6(4)
d(M - C 7)	-	219, 3(4)	221, 7(5)	-	308, 9

Damit stellen sich die Koordinationsverhältnisse im $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]^-$ -Anion wesentlich komplizierter dar als etwa im einfacheren Fall des einkernigen $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]^-$ -Anions ¹⁰⁷⁾, in dem auch nach MO-Rechnungen ³⁰³⁾ klar die allylartige η^3 -Koordination bevorzugt ist und dementsprechend die typischen Bindungslängen eines nicht komplexierten Dien-Teils gefunden werden (Tab. 55).

Eine Gegenüberstellung der (Ring)C - C- bzw. Fe - C(Ring)-Abstände im $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]^-$ -Anion und der entsprechenden Bindungslängen in Komplexen mit gleichem Bauprinzip ist in Tab. 55 wiedergegeben.

Die Geometrie des $[\text{AsPh}_4]^+$ -Kations

Abb. 34 zeigt eine ORTEP-Zeichnung des $[\text{AsPh}_4]^+$ -Kations, das weitgehend tetraedrisch strukturiert ist. Die sechs C - As - C- bzw. die acht As - C - C-Winkel liegen im Bereich von $107 - 112^\circ$ bzw. $118 - 122^\circ$ (Tab. 54). Die As - C-Bindungslängen sind innerhalb der zweifachen Standardabweichung gleich und stehen mit durchschnittlich 191 pm in guter Übereinstimmung mit publizierten Daten ³⁰⁴⁻³¹⁴⁾.

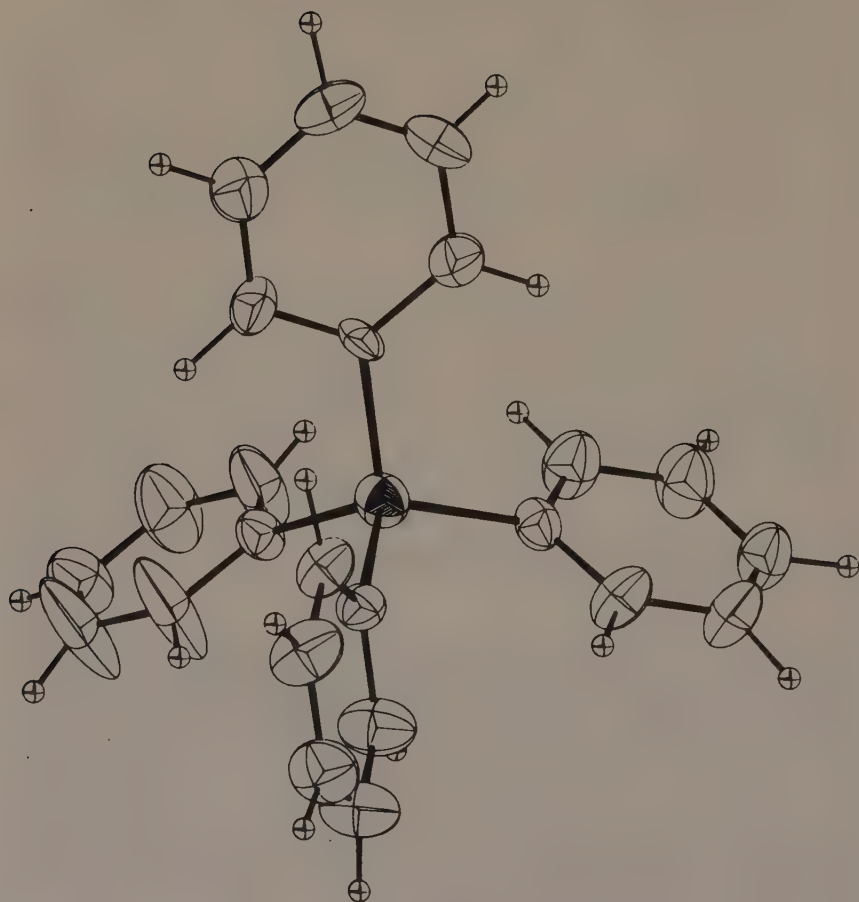


Abb. 34: ORTEP-Zeichnung des $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$ -Kations (die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%)

Die Kristallstruktur

Im Kristall treten nur isolierte $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]^-$ -Anionen und $[\text{AsPh}_4]^+$ -Kationen auf (Abb. 35). Die kürzesten nichtbindenden Abstände zwischen Kation und Anion bzw. zwischen zwei Anionen sind $\text{O}(\text{CO})\cdots\text{H}$ -Kontakte mit Abmessungen bis herunter

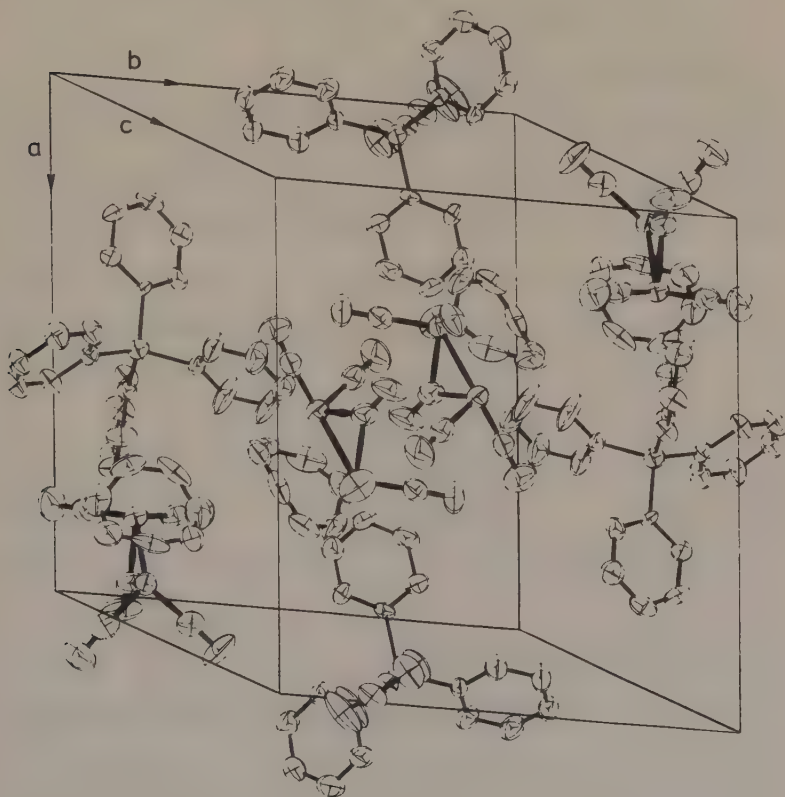


Abb. 35: Elementarzelle von $\text{AsPh}_4[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$

zu 250 pm (Tab. 56). Alle anderen Abstände sind größer als die Summe der Van der Waals-Radien, so daß Packungseffekte die Geometrie der Ionen nur unwesentlich beeinflussen dürften.

Tab. 56: Ausgewählte intra- und intermolekulare nichtbindende Kontakte (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle in Klammern)

a) Intramolekulare Kontakte [pm]

Fe 1 - C 77	284,2(5)	Fe 2 - C 71	298,7(5)
Fe 1 - C 75	344,7(4)	Fe 2 - C 73	322,6(5)

b) Intermolekulare O(CO)···H-Kontakte [pm]* kleiner als 300 pm

O 1 - H 36 ^{VI}	250,2	O 3 - H 77 ^V	264,3
O 1 - H 44 ^{VIII}	292,5	O 3 - H 24 ^{VII}	288,9
O 1 - H 73 ^{VI}	294,3	O 4 - H 13 ^{VI}	278,1
O 2 - H 43 ^I	269,5(23)	O 4 - H 46 ^{IV}	291,5
O 2 - H 72 ^I	274,9(25)	O 5 - H 34 ^{III}	272,5
O 2 - H 41 ^I	276,2(24)	O 5 - H 24 ^{VII}	294,9
O 3 - H 15 ^{II}	253,0(20)	O 5 - H 14 ^{II}	296,3

* Die römischen Ziffern bezeichnen folgende symmetrieäquivalente Positionen:

I: x, y, z,	V: 1,5-x, 0,5+y, 1,5-z,
II: x, y, 1+z,	VI: 2-x, -y, 1-z,
III: 0,5+x, 0,5-y, 0,5+z,	VII: 2-x, 1-y, 1-z,
IV: -0,5+x, 0,5-y, 0,5+z,	VIII: 2,5-x, -0,5+y, 1,5-z,

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Arbeitsmethodik und Ausgangsverbindungen

Sämtliche Reaktionen werden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff in reiner N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Jedes Lösungsmittel muß sorgfältig absolutiert und unter N_2 destilliert werden. Die Umsetzungen erfolgen in Schlenkrohren, die jeweils mehrmals evakuiert und mit N_2 gespült werden. Bei Reaktionen über Atmosphärendruck verwendet man dickwandige Einschlußrohre oder Rotierautoklaven aus hochwarmfestem Cr-Ni-Mo-Stahl.

Zur Bestimmung eventuell freigesetzter Gase öffnet man die Einschlußrohre an einer Geißlerpumpe nach Toepler.

Bei der Säulenchromatographie wird Florisil (Fa. E. Merck, Darmstadt) oder neutrales Al_2O_3 (Fa. Woelm Pharma GmbH & Co., Eschwege) eingesetzt, das man im Hochvakuum bei $200^\circ C$ ausheizt und durch Wasserzusatz auf die jeweilige Aktivität bringt.

Die photochemischen Umsetzungen werden in Quarzgefäßen mit einer Hg-Tauchlampe, Typ TQ 150 Z3 (Fa. Original Hanau Quarzlampen GmbH, Hanau) durchgeführt.

Die Bestimmung von C, H und N erfolgt durch automatische Mikroelementaranalyse. Zur Bestimmung der Metalle werden die Verbindungen entweder in der Parrbombe mit Na_2O_2 /Ethylen-

glykol ³¹⁵⁾ oder mit konz. $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ ³¹⁶⁾ bzw. $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ aufgeschlossen und folgendermaßen analysiert ³¹⁷⁻³²¹⁾:

Na flammenphotometrisch, Fe dichromatometrisch bzw. komplexometrisch, Ru jodometrisch, Cr jodometrisch, W gravimetrisch als WO_3 und Mn komplexometrisch.

Die Spektren der beschriebenen Verbindungen werden mit folgenden Geräten aufgenommen:

MS	VARIAN CH-5 (70 eV)
IR	ZEISS IMR 16 Infrarot-Spektralphotometer BECKMANN IR-7 und IR-12 Doppelstrahl-Infrarot-Spektrometer
¹ H-NMR	JEOL JNM-C-60 HL
¹³ C-NMR	JEOL JNM-PS-100 (25.154 MHz) mit 12 K-Nicolet-Rechner Typ 1080
RÖNTGENSTRUKTUR	PHILIPS PW 1100 Vierkreisdiffraktometer

Bei den ¹H- und ¹³C-NMR-Messungen benutzt man, wenn nicht anders angegeben, die Signale der jeweiligen deuterierten Lösungsmittel als Standard und bezieht die Resonanzsignale der untersuchten Verbindungen nach der Beziehung $\delta_{\text{TMS}} = \delta_{\text{Solvens}} - \chi_{\text{Solvens}}$ [χ_{Solvens} = chemische Verschiebung des jeweiligen Solvens (Tab. 57)] auf TMS als Standard.

Selbstverständlich müssen auch die deuterierten Lösungsmittel mit N_2 gesättigt werden.

Tab. 57: Chemische Verschiebungen χ_{Solvens} der deuterierten Lösungsmittel in ppm rel. TMS

Solvens	^1H	Solvens	^{13}C
C_6D_6	7,15	$(\text{CD}_3)_2^{13}\text{CO}$	205,7
CDCl_3	7,24	$\text{C}_5\text{D}_5^{13}\text{C-CD}_3$	137,5
CD_2Cl_2	5,32	$\text{D}_3\text{C-}^{13}\text{CN}$	118,2
D_2O	4,82	$^{13}\text{CDCl}_3$	77,0
$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	2,04	$^{13}\text{CD}_2\text{Cl}_2$	53,8
CD_3CN	1,93		

Die Ausgangsverbindungen werden nach in der Literatur beschriebenen Methoden dargestellt:

$\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ ^{29, 322}), $\text{olenFe}(\text{CO})_3$ [$\text{olen} = \text{C}_5\text{H}_8$ (Penta-1.3-dien) ^{323, 324}), C_6H_{10} (Hexa-1.3-dien) ¹²⁰), C_6H_{10} (2.3-Dimethylbutadien) ^{325, 326}), C_7H_{10} (Cyclohepta-1.3-dien) ¹⁷⁸), C_8H_{14} (2.5-Dimethylhexa-1.3-dien) ¹²⁰), C_5H_6 (Cyclopenta-1.3-dien) ³²⁷), C_7H_8 (Norbornadien) ^{328, 329}), C_8H_{12} (Cycloocta-1.3-dien) ³³⁰), C_8H_{12} (Cycloocta-1.5-dien) ³³⁰)],
 $\text{Na}[\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CN}]$ [$\text{olen} = \text{C}_4\text{H}_6$ (Butadien) ⁴⁵), C_5H_8 (Isopren) ⁴⁷), C_6H_8 (Cyclohexa-1.3-dien) ⁴⁵), C_8H_8 (Cyclooctatetraen) ⁴⁵)],
 $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ ¹¹¹), $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ ³³¹), $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ³³²⁻³³⁴),
 $\text{olenRu}(\text{CO})_3$ [$\text{olen} = \text{C}_6\text{H}_8$ (Cyclohexa-1.3-dien) ^{335, 336}), C_6H_{10} (2.3-Dimethylbutadien) ³³⁷), C_7H_{10} (Cyclohepta-1.3-dien) ¹⁴⁷),

C_8H_{12} (Cycloocta-1.5-dien) ³³⁸], $C_8H_8Fe(CO)_3$ ³³⁹, $C_8H_8Fe_2(CO)_6$ ^{265, 269}, $[C_6H_7Fe(CO)_3]BF_4$ ¹⁶⁸, $C_{12}H_{14}Fe_2(CO)_6$ ¹⁷⁹,
 $[C_7H_9Fe(CO)_3]BF_4$ ³⁴⁰, $C_{14}H_{18}Fe_2(CO)_6$ ¹⁷⁹, $[Ph_3C]BF_4$ ³⁴¹,
 $CpMn(CO)_3$ ³⁴², $Na[CpMn(CO)_2CN]$ ⁵⁹, $Na[M(CO)_5CN]$ [M = Cr, W] ³²,
 $C_7H_8Fe(CO)_3$ [C_7H_8 = Cycloheptatrien] ¹⁹⁰, $C_7H_8Fe_2(CO)_6$ [C_7H_8 =
Cycloheptatrien] ²⁷³.

2. Darstellung von $\text{Na}[\text{olenM}(\text{CO})_2\text{CN}]$ [$\text{M} = \text{Fe}$ für olen = C_5H_8 (Penta-1.3-dien), C_6H_{10} (Hexa-1.3-dien), C_6H_{10} (2.3-Dimethylbutadien), C_7H_{10} (Cyclohepta-1.3-dien), C_8H_{14} (2.5-Dimethylhexa-1.3-dien); $\text{M} = \text{Ru}$ für olen = C_6H_8 (Cyclohexa-1.3-dien), C_6H_{10} (2.3-Dimethylbutadien), C_7H_{10} (Cyclohepta-1.3-dien)]

Zur Darstellung von $\text{Na}[\text{olenM}(\text{CO})_2\text{CN}]$ [$\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$] werden die filtrierte Lösungen von 1 mmol $\text{olenM}(\text{CO})_3$ und 1 mmol $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ in jeweils 50 ml C_6H_6 12 h lang im Einschlußrohr erhitzt. Die Reaktionstemperatur beträgt für die Eisenverbindungen 110°C , für die Ruthenium-Komplexe 70°C . Hierbei ist zu beachten, daß die Konzentrationen der Reaktanten 0,03 mmol/ml Benzol nicht überschreiten, da sonst bevorzugt uneinheitliche Verbindungen entstehen.

Die beim langsamen Abkühlen als Nadeln oder Blättchen auskristallisierenden Salze werden durch mehrmaliges Dekantieren und Waschen mit C_6H_6 vom entstandenen $\text{O}(\text{SiMe}_3)_2$ und von den gleichzeitig anfallenden dunkelbraunen Nebenprodukten abgetrennt und im Hochvakuum getrocknet.

Während die Farben der Eisenverbindungen von hellgelb bis ocker variieren, zeigen die Ruthenium-Komplexe einen silbergrauen metallischen Glanz.

Einwaagen, Reaktionsbedingungen, Analysenergebnisse und Ausbeuten sind aus Tab. 58 zu ersehen.

Tab. 58: Einwaagen, Reaktionsbedingungen, Analysenergebnisse und Ausbeuten von $\text{Na}[\text{olenM}(\text{CO})_2\text{CN}]$

Darstellung von	Einwaagen a) $\text{olenM}(\text{CO})_3$ b) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$	Reaktions- bedingungen	Analysenergebnisse gef. (ber.) in %				Ausbeuten
			C	H	M	N	Na
$\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$	a) 208 mg	110°C/12 h	42,00	3,52	24,32	6,20	9,98
C_5H_8 = Penta-1,3-dien	b) 183 mg		(41,96)	(3,52)	(24,39)	(6,12)	(10,04)
$\text{Na}[\text{C}_6\text{H}_8\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CN}]$	a) 265 mg	70°C/12 h	37,32	2,92	35,79	5,32	8,48
C_6H_8 = Cyclohexa- 1,3-dien	b) 183 mg		(37,77)	(2,82)	(35,31)	(4,89)	(8,03)
$\text{Na}[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$	a) 222 mg	110°C/12 h	43,94	4,06	22,67	5,71	9,18
C_6H_{10} = Hexa-1,3-dien	b) 183 mg		(44,48)	(4,15)	(22,98)	(5,76)	(9,46)
$\text{Na}[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$	a) 222 mg	110°C/12 h	44,82	4,22	22,73	5,93	9,20
C_6H_{10} = 2,3-Dimethyl- butadien	b) 183 mg		(44,48)	(4,15)	(22,98)	(5,76)	(9,46)

Tab. 58 (Forts.):

Darstellung von	Einwaagen a) $10\text{ml } \text{M}(\text{CO})_3$ b) $\text{NaM}(\text{SiMe}_3)_2$	Reaktions- bedingungen	Analysenergebnisse gef. (ber.) in %				Ausbeuten
			C	H	M	N	Na
$\text{Na}[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CN}]$ C_6H_{10} = 2.3-Dimethyl- butadien	a) 267 mg	70°C/12 h	37,70	3,43	35,48	4,58	7,66
	b) 183 mg		(37,50)	(3,50)	(35,06)	(4,86)	(7,98)
$\text{Na}[\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$ C_7H_{10} = Cyclohepta- 1,3-dien	a) 234 mg	110°C/12 h	47,02	4,08	21,74	5,38	9,32
	b) 183 mg		(47,10)	(3,95)	(21,90)	(5,49)	(9,01)
$\text{Na}[\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CN}]$ C_7H_{10} = Cyclohepta- 1,3-dien	a) 279 mg	70°C/12 h	39,92	3,73	33,97	4,29	7,34
	b) 183 mg		(40,00)	(3,36)	(33,66)	(4,66)	(7,66)
$\text{Na}[\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$ C_8H_{14} = 2.5-Dimethyl- hexa-1,3-dien	a) 250 mg	110°C/12 h	48,59	4,82	20,82	5,49	8,76
	b) 183 mg		(48,74)	(5,21)	(20,60)	(5,17)	(8,48)

3. Darstellung von $\text{olenM}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ [$\text{M} = \text{Fe}$ für $\text{olen} =$
 C_5H_8 (Penta-1.3-dien), C_6H_{10} (Hexa-1.3-dien), C_6H_{10}
(2.3-Dimethylbutadien), C_7H_{10} (Cyclohepta-1.3-dien),
 C_8H_{14} (2.5-Dimethylhexa-1.3-dien); $\text{M} = \text{Ru}$ für $\text{olen} =$
 C_6H_8 (Cyclohexa-1.3-dien), C_6H_{10} (2.3-Dimethylbutadien),
 C_7H_{10} (Cyclohepta-1.3-dien)]

Zur Darstellung der Methylisonitril-Verbindungen $\text{olenM}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ [$\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$] wird 1 mmol der betreffenden Olefin-cyano-dicarbonylmetallate $\text{Na}[\text{olenM}(\text{CO})_2\text{CN}]$ [$\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$] in 20 ml MeCN gelöst und unter Rühren bei Raumtemperatur mit 0,9 mmol $[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4$ versetzt. Nach etwa 10 min. zieht man das Lösungsmittel und flüchtige Reaktionsprodukte ab und extrahiert den Rückstand mit Petrolether (50 - 70°C). Nach dem Filtrieren und Einengen des Filtrats auf ca. 5 ml chromatographiert man an einer Säule mit Al_2O_3 (Aktivität I) und eluiert die Isonitril-Komplexe mit einem Gemisch von Petrolether/Benzol(1:2). Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen im Hochvakuum erhält man die Verbindungen $\text{olenM}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ [$\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$] analysenrein. Die Festsubstanzen können noch aus n-Hexan bei -30°C umkristallisiert werden.

Einwaagen, Analysenergebnisse, Ausbeuten, Farben und Aggregatzustand sind in Tab. 59 zusammengefaßt.

Tab. 59: Einwaagen, Analysenergebnisse, Ausbeuten, Farben und Aggregatzustand von $\text{olenM}(\text{CO})_2\text{CNMe}$

[M = Fe für olen = C_5H_8 (Penta-1.3-dien), C_6H_{10} (Hexa-1.3-dien), C_6H_{10} (2.3-Dimethylbutadien), C_7H_{10} (Cyclohepta-1.3-dien), C_8H_{14} (2.5-Dimethylhexa-1.3-dien); M = Ru für olen = C_6H_8 (Cyclohexa-1.3-dien), C_6H_{10} (2.3-Dimethylbutadien), C_7H_{10} (Cyclohepta-1.3-dien)]

Darstellung von	Einwaagen:		Analysenergebnisse gef. (ber.) in %				Ausbeuten	Farben
	a) $\text{Na}[\text{olenM}(\text{CO})_2\text{CN}]$	b) $[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4$	C	H	M	N		
$\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$	a) 229 mg		48,52	5,01	25,02	6,18	75%	gelb,
C_5H_8 = Penta-1.3-dien	b) 133 mg		(48,91)	(5,02)	(25,27)	(6,34)		ölig
$\text{C}_6\text{H}_8\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CNMe}$	a) 286 mg		43,54	3,87	36,51	4,79	70%	fahlgelb,
C_6H_8 = Cyclohexa-1.3-dien	b) 133 mg		(43,16)	(3,98)	(36,32)	(5,03)		ölig
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$	a) 243 mg		51,48	5,49	23,88	5,97	65%	gelb,
C_6H_{10} = Hexa-1.3-dien	b) 133 mg		(51,10)	(5,57)	(23,76)	(5,96)		ölig
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$	a) 243 mg		51,48	5,40	23,93	5,81	70%	gelb
C_6H_{10} = 2.3-Dimethylbutadien	b) 133 mg		(51,10)	(5,57)	(23,76)	(5,96)		kristallin

Tab. 59 (Forts.):

Darstellung von	Einwaagen: a) $\text{Na}[\text{ole}n\text{W}(\text{CO})_2\text{CN}]$ b) $[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4$	Analysenergebnisse gef. (ber.) in %				Ausbeuten	Farben Aggregat- zustand
		C	H	M	N		
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ $\text{C}_6\text{H}_{10} = 2,3\text{-Dimethyl-}$ butadien	a) 288 mg	42,88	4,64	36,29	4,99	45%	hellbeige,
	b) 133 mg	(42,85)	(4,67)	(36,06)	(5,00)		kristallin
$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ $\text{C}_7\text{H}_{10} = \text{Cyclohepta-}$ 1,3-dien	a) 255 mg	53,62	5,54	22,78	5,68	70%	gelb,
	b) 133 mg	(53,47)	(5,30)	(22,60)	(5,67)		kristallin
$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ $\text{C}_7\text{H}_{10} = \text{Cyclohepta-}$ 1,3-dien	a) 300 mg	45,36	4,90	34,82	4,72	40%	hellgelb,
	b) 133 mg	(45,20)	(4,48)	(34,58)	(4,79)		ölig
$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ $\text{C}_8\text{H}_{14} = 2,5\text{-Dimethyl-}$ hexa-1,3-dien	a) 271 mg	55,23	6,51	21,03	5,13	50%	gelb,
	b) 133 mg	(54,78)	(6,51)	(21,22)	(5,32)		ölig

4. Darstellung von $[\text{DienylM}(\text{CO})_2\text{CNMe}]\text{BF}_4$ [$\text{M} = \text{Fe}$ für Dienyl = C_7H_9 (Cyclohepta-2,4-dien-1-yl), C_8H_9 (Bicyclo[5.1.0]octa-3,5-dien-2-yl); $\text{M} = \text{Ru}$ für Dienyl = C_6H_7 (Cyclohexa-2,4-dien-1-yl)]

Zur Darstellung von $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}]\text{BF}_4$ und $[\text{C}_6\text{H}_7\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CNMe}]\text{BF}_4$ werden jeweils 1 mmol $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_8\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ in 25 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei 0°C unter Rühren portionsweise mit 1,1 mmol $[\text{CPh}_3]\text{BF}_4$ versetzt. Nach etwa 10 min. wird die Lösung filtriert, auf ca. 10 ml eingeeengt und vorsichtig mit 50 ml Et_2O überschichtet. Nach mehreren Stunden scheidet sich der Eisen- bzw. Ruthenium-Komplex in 1-2 cm langen gelben bzw. fahlgelben Nadeln ab. Die Kristalle werden abgesaugt, mit Et_2O gewaschen und aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ nochmals umkristallisiert. Nach erneutem Filtrieren, Waschen und Trocknen im Hochvakuum liegen die Verbindungen analysenrein vor.

$[\text{C}_8\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}]\text{BF}_4$ erhält man durch Umsetzung von 1 mmol $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ ^{102, 111} mit überschüssiger HBF_4 , indem man zu der in 5 ml Propionsäureanhydrid gelösten Isonitrilverbindung unter Eiskühlung und Rühren eine Lösung von 0,5 ml einer 35%igen wäßrigen HBF_4 in 5 ml Propionsäureanhydrid langsam zutropfen läßt. Dabei wechselt die Farbe der Reaktionsmischung von tiefrot nach gelb. Nach Zugabe von 40 ml Et_2O fällt $[\text{C}_8\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}]\text{BF}_4$ als hellgelber Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Et_2O gewaschen wird. Zur weiteren Reinigung löst man die Verbindung in 10 ml $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, filtriert, über-

schichtet mit 50 ml Et₂O und läßt bei -30°C auskristallisieren. Die langen gelben Nadeln werden abgesaugt, mit Et₂O gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Einwaagen, Analysenergebnisse und Ausbeuten sämtlicher Komplexe sind aus Tab. 60 ersichtlich.

5. Darstellung von C₇H₈Fe(CO)₂CNMe [C₇H₈ = Cycloheptatrien]

333 mg (1 mmol) [C₇H₉Fe(CO)₂CNMe]BF₄ werden in einer Mischung von ClCH₂CH₂Cl/C₆H₆ (1:1) suspendiert und mit 363 mg (0,5 ml) NEt₃ versetzt. Nach 1/2 h wird vom ausgefallenen [HNEt₃]BF₄ abfiltriert und bis zur Trockene abgezogen. Den Rückstand extrahiert man mit 5 ml Petrolether und chromatographiert die rot-orange-farbene Lösung an einer Al₂O₃-Säule (Aktivität I). Geringe Verunreinigungen von C₇H₈Fe(CO)₃ werden mit Petrolether, der Isonitrilkomplex anschließend mit Petrolether/C₆H₆ (1:2) eluiert. Nach dem Abziehen der Lösungsmittel bleibt C₇H₈Fe(CO)₂CNMe als gelbes Öl zurück, das im Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 75%.

Analysenergebnisse in %:	C	H	Fe	N
gef.	54,20	4,38	22,42	5,20
(ber.)	(53,91)	(4,52)	(22,79)	(5,72)

Tab. 60: Einwaagen, Analysenergebnisse und Ausbeuten von $[\text{DienylM}(\text{CO})_2\text{CNMe}]\text{BF}_4$ $[\text{M} = \text{Fe}$ für

Dienyl = C_7H_9 (Cyclohepta-2.4-dien-1-yl), C_8H_9 (Bicyclo[5.1.0]octa-3.5-dien-2-yl);

$\text{M} = \text{Ru}$ für Dienyl = C_6H_7 (Cyclohexa-2.4-dien-1-yl)]

Darstellung von	Einwaagen	Analysenergebnisse gef. (ber.) in %				Ausbeuten
		C	H	M	N	
$[\text{C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}]\text{BF}_4$	247 mg	39,79	3,86	16,48	4,34	95%
	363 mg $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{BF}_4$	(39,69)	(3,63)	(16,78)	(4,21)	
$[\text{C}_6\text{H}_7\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CNMe}]\text{BF}_4$	278 mg	32,78	2,72	27,94	3,76	90%
	363 mg $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{BF}_4$	(32,99)	(2,77)	(27,76)	(3,85)	
$[\text{C}_8\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}]\text{BF}_4$	257 mg	41,70	3,52	16,27	4,00	90%
	215 mg HBF_4	(41,79)	(3,51)	(16,19)	(4,06)	

6. Darstellung der olefinverbrückten zweikernigen Komplexe

$\text{Na}[\text{olenFe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]$ [$\text{olen} = \text{C}_8\text{H}_8$ (Cyclooctatetraen), $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ (1,1'-Bicyclohexa-2,4-dien), $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$ (1,1'-Bicyclohepta-2,4-dien)] und $\text{AsPh}_4[\text{olenFe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]$ [$\text{olen} = \text{C}_{12}\text{H}_{14}$ (1,1'-Bicyclohexa-2,4-dien), $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$ (1,1'-Bicyclohepta-2,4-dien)]

Zur Darstellung von $\text{Na}[\text{olenFe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]$ [$\text{olen} = \text{C}_8\text{H}_8$, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$] erhitzt man die Lösungen von je 1 mmol $\text{olenFe}_2(\text{CO})_6$ und $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ in je 50 ml C_6H_6 12 h lang im Einschlußrohr auf 80°C bzw. 110°C .

Die Aufarbeitung der Cyclooctatetraen-Verbindung erfolgt wie unter 2. beschrieben; nach dem Trocknen im Hochvakuum liegt $\text{Na}[\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]$ in Form gelber Kristalle analysenrein vor.

Dagegen lassen sich die sehr feinkristallin anfallenden Salze mit den Olefinen $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ und $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$ durch Dekantieren nicht reinigen. Sie werden daher auf einer G 3-Fritte abfiltriert und solange mit C_6H_6 gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Nach dem Trocknen extrahiert man den Rückstand portionsweise mit insgesamt 50 ml MeCN, filtriert und zieht das Lösungsmittel ab. Daraufhin nimmt man mit 50 ml H_2O auf und gibt eine Spatelspitze Aktivkohle zu. Nach halbstündigem Rühren wird abfiltriert und langsam eine Lösung von 1 mmol $[\text{AsPh}_4]\text{Cl}$ in 20 ml H_2O zugegeben. Der graue bis beigefarbene Niederschlag wird eine weitere 1/2 h gerührt, filtriert und etwa 5x mit je 10 ml H_2O gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum kann man die Verbindungen noch aus $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}/\text{Et}_2\text{O}$

Tab. 61: Einwaagen, Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und Farben von $\text{Na}[\text{olenFe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]$ [olen = C_8H_8 , $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$] und von $\text{AsPh}_4[\text{olenFe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]$ [olen = $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$]

Darstellung von	Einwaagen	Reaktions- bedingungen	Ausbeuten	Farben
$\text{Na}[\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]$	384 mg $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ 183 mg $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$	80°C/12 h	50%	gelb
$\text{Na}[\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]$	438 mg $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ 183 mg $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$	110°C/12 h	---	braun
$\text{AsPh}_4[\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]$	459 mg $\text{Na}[\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]$ 419 mg $[\text{AsPh}_4]\text{Cl}$	25°C/1 h	35%	cognac- farben
$\text{Na}[\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]$	466 mg $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ 183 mg $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$	110°C/12 h	---	braun
$\text{AsPh}_4[\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]$	487 mg $\text{Na}[\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]$ 419 mg $[\text{AsPh}_4]\text{Cl}$	25°C/1 h	30%	cognac- farben

bei -30°C umkristallisieren. Die Salze $\text{AsPh}_4[\text{olenFe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]$ [olen = $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$] liegen dann als cognacfarbene Blättchen analysenrein vor.

Einwaagen, Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und Farben sind aus Tab. 61, die Analysenergebnisse aus Tab. 62 zu entnehmen.

Tab. 62: Analysenergebnisse von $\text{Na}[\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]$ und $\text{AsPh}_4[\text{olenFe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]$ [olen = $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$]

Verbindung	Analysenergebnisse gef. (ber.) in %				
	C	Fe	H	N	Na
$\text{Na}[\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]$	40,95 (41,53)	27,21 (27,58)	1,86 (1,99)	3,04 (3,46)	5,94 (5,68)
$\text{AsPh}_4[\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]$	61,62 (61,57)	13,40 (13,63)	4,26 (4,18)	1,78 (1,71)	
$\text{AsPh}_4[\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]$	62,59 (62,36)	13,39 (13,18)	4,12 (4,52)	1,64 (1,65)	

Bei der Darstellung der Ausgangsverbindung $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ kann man bessere Ausbeuten erzielen, wenn man abweichend von der Literaturvorschrift äquimolare Mengen von $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei 10°C photochemisch umsetzt und entsprechend aufarbeitet.

7. Darstellung der olefinverbrückten zweikernigen Isonitril-
komplexe $\text{olenFe}_2(\text{CO})_5\text{CNMe}$ [olen = C_8H_8 (Cyclooctatetraen),
 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ (1,1'-Bicyclohexa-2,4-dien), $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$ (1,1'-Bicyclo-
hepta-2,4-dien)]

Je 1 mmol der zweikernigen Cyano-carbonylferrate $\text{Na[olenFe}_2(\text{CO})_5\text{CN]}$ [olen = C_8H_8 , $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$] werden in 75 ml MeCN gelöst und mit 10 mmol MeJ 3 h lang unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird bis zur Trockene abgezogen, der Rückstand in 75 ml Petrolether aufgenommen und filtriert. Nach dem Einengen auf ca. 5 ml wird an Al_2O_3 (Aktivität II) chromatographiert. Zunächst wird mit Petrolether, daraufhin mit C_6H_6 eluiert; die jeweiligen Methylisonitril-Komplexe fallen in der letzteren Fraktion an.

Nach dem Abziehen des C_6H_6 bleibt $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{CNMe}$ als gelber kristalliner Feststoff zurück, während man $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{CNMe}$ und $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{CNMe}$ als gelbe, überaus zähe Öle erhält.

Einwaagen, Analysenergebnisse und Ausbeuten sind in Tab. 63 zusammengestellt.

Tab. 63: Einwaagen, Analysenergebnisse und Ausbeuten von $\text{olenFe}_2(\text{CO})_5\text{CNMe}$ [olen = C_8H_8 (Cyclo-octatetraen), $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ (1,1'-Bicyclohexa-2.4-dien), $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$ (1,1'-Bicyclohepta-2.4-dien)]

Darstellung von	Einwaagen: a) $\text{Na[olenFe}_2(\text{CO})_5\text{CN]}$ b) MeJ	Analysenergebnisse gef. (ber.) in %				Ausbeuten
		C	Fe	H	N	
$\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{CNMe}$	a) 405 mg	45,54	28,41	2,98	3,64	60%
	b) 1420 mg	(45,39)	(28,14)	(2,79)	(3,53)	
$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{CNMe}$	a) 459 mg	50,45	24,31	3,40	3,29	35%
	b) 1420 mg	(50,60)	(24,76)	(3,80)	(3,11)	
$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{CNMe}$	a) 478 mg	52,94	23,76	4,61	2,74	40%
	b) 1420 mg	(52,65)	(23,31)	(4,42)	(2,92)	

8. Darstellung der zweikernigen Komplexe RCN-DienylFe(CO)₃
[R = CpMn(CO)₂, Cr(CO)₅, W(CO)₅; Dienyl = C₆H₇ (Cyclohexa-
2,4-dien-1-yl), C₇H₉ (Cyclohepta-2,4-dien-1-yl)]

Die erfolgreiche Darstellung der zweikernigen Carbonylkomplexe mit Dienyl-isonitril-Brücken hängt entscheidend von der Reinheit der Ausgangsverbindungen ab. Da die Cyano-carbonylmetallate Na[M(CO)₅CN] [M = Cr, W] nach der in der Literatur beschriebenen Methode ³²⁾ meist nicht frei von Hexacarbonyl und pyrophoren Nebenprodukten sind, ist es zweckmäßig, sie in die entsprechenden NEt₄-Salze zu überführen.

Hierzu tropft man eine filtrierte Lösung von 30 mmol Na[N(SiMe₃)₂] in 50 ml C₆H₆ langsam zu einer Suspension von 30 mmol M(CO)₆ [M = Cr, W] in 200 ml C₆H₆ und rührt bei Raumtemperatur 3 d. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mit C₆H₆ gut ausgewaschen, getrocknet und dann in etwa 50 ml H₂O gelöst. Nach dem Filtrieren gibt man eine Lösung von 30 mmol [NEt₄]Br in 20 ml H₂O zu, wobei die Verbindungen NEt₄[M(CO)₅CN] [M = Cr, W] sofort ausfallen. Nach halbstündigem Rühren wird filtriert und solange mit H₂O gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft.

Zur weiteren Reinigung können die im Hochvakuum getrockneten Verbindungen noch aus CH₂Cl₂/Petrolether oder C₆H₆/Petrolether umkristallisiert werden. Während die Cr-Verbindung in Form gelber bis grünlicher Blättchen anfällt, liegt der W-Komplex in Form elfenbeinfarbener Schuppen vor.

Die Ausbeuten betragen ca. 75%. Die Analysenergebnisse sind aus Tab. 64 zu ersehen.

Tab. 64: Analysenergebnisse von $\text{NEt}_4[\text{M}(\text{CO})_5\text{CN}]$ [$\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$]

Verbindung	Analysenergebnisse gef. (ber.) in %			
	C	H	M	N
$\text{NEt}_4[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}]$	48,22	6,12	14,76	7,99
	(48,27)	(5,79)	(14,93)	(8,04)
$\text{NEt}_4[\text{W}(\text{CO})_5\text{CN}]$	35,06	4,14	38,54	5,77
	(35,02)	(4,20)	(38,29)	(5,83)

Zur Darstellung von $\text{RCN-DienylFe}(\text{CO})_3$ löst man jeweils 1 mmol $\text{Na}[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CN}]$ bzw. $\text{NEt}_4[\text{M}(\text{CO})_5\text{CN}]$ [$\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$] in 50 ml THF, friert die Lösung ein und gibt daraufhin je 1 mmol $[\text{C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ bzw. $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ zu. Nach dem Auftauen wird unter Rühren auf 0°C erwärmt und der Rückstand nach dem Abziehen des Solvens mit 50 ml Petrolether extrahiert.

Zur Reindarstellung der hellgelben nadelförmigen Komplexe $(\text{OC})_5\text{CrCN-C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_3$ und $(\text{OC})_5\text{WCN-C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_3$ wird abfiltriert, das Filtrat eingengt und auf -30°C abgekühlt.

Die Komplexe $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CN-DienylFe}(\text{CO})_3$ [$\text{Dienyl} = \text{C}_6\text{H}_7$, C_7H_9] reinigt man durch Säulenchromatographie mit Florisil als Trägermaterial. Der Petrolether-Vorlauf enthält $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ und $[\text{DienylFe}(\text{CO})_3]_2$, während sich die Verbindungen aus der

Tab. 65: Einwaagen, Analysenergebnisse und Ausbeuten von $\text{RCN-DienylFe(CO)}_3$ [$\text{R} = \text{CpMn(CO)}_2$, Cr(CO)_5 , W(CO)_5 ; Dienyl = C_6H_7 (Cyclohexa-2.4-dien-1-yl), C_7H_9 (Cyclohepta-2.4-dien-1-yl)]

Darstellung von	Einwaagen	Analysenergebnisse gef. (ber.) in %				Ausbeuten
		C	Fe	H	M	N
$\text{CpMn(CO)}_2\text{CN-C}_6\text{H}_7\text{-Fe(CO)}_3$	306 mg $[\text{C}_6\text{H}_7\text{-Fe(CO)}_3]\text{BF}_4$ 225 mg $\text{Na}[\text{CpMn(CO)}_2\text{CN}]$	48,65 (48,49)	13,51 (13,26)	2,99 (2,87)	13,36 (13,08)	3,25 (3,33)
$\text{CpMn(CO)}_2\text{CN-C}_7\text{H}_9\text{-Fe(CO)}_3$	320 mg $[\text{C}_7\text{H}_9\text{-Fe(CO)}_3]\text{BF}_4$ 225 mg $\text{Na}[\text{CpMn(CO)}_2\text{CN}]$	49,87 (49,69)	12,51 (12,84)	3,29 (3,24)	12,99 (12,63)	3,14 (3,22)
$(\text{OC})_5\text{CrCN-C}_7\text{H}_9\text{-Fe(CO)}_3$	320 mg $[\text{C}_7\text{H}_9\text{-Fe(CO)}_3]\text{BF}_4$ 348 mg $\text{NEt}_4[\text{Cr(CO)}_5\text{CN}]$	42,74 (42,60)	12,54 (12,38)	1,89 (2,01)	11,89 (11,53)	3,34 (3,11)
$(\text{OC})_5\text{W(CO)-C}_7\text{H}_9\text{-Fe(CO)}_3$	320 mg $[\text{C}_7\text{H}_9\text{-Fe(CO)}_3]\text{BF}_4$ 480 mg $\text{NEt}_4[\text{W(CO)}_5\text{CN}]$	32,89 (32,97)	9,76 (9,58)	1,48 (1,56)	31,24 (31,54)	2,48 (2,40)

C_6H_6 -Fraktion durch Einengen und Abkühlen auf $-30^{\circ}C$ isolieren lassen. Die gelben Kristalle der beiden Komplexe $CpMn(CO)_2CN-C_6H_7Fe(CO)_3$ und $CpMn(CO)_2CN-C_7H_9Fe(CO)_3$ liegen nach dem Trocknen analysenrein vor.

Einwaagen, Analysenergebnisse und Ausbeuten sind in Tab. 65 zusammengestellt.

9. Darstellung der cycloheptatrienid-verbrückten zweikernigen Anionen $[C_7H_7Fe_2(CO)_6]^-$ und $[C_7H_7Fe_2(CO)_5]^-$

9.1. Darstellung von $Na[C_7H_7Fe_2(CO)_6]$:

Zur Darstellung von $Na[C_7H_7Fe_2(CO)_6]$ werden die filtrierten Lösungen von 372 mg (1 mmol) $C_7H_8Fe_2(CO)_6$ [C_7H_8 = Cycloheptatrien] und 183 mg (1 mmol) $Na[N(SiMe_3)_2]$ in je 50 ml C_6H_6 bei Raumtemperatur mehrere Stunden, am besten über Nacht, gerührt. Der entstandene feine Niederschlag wird abfiltriert, bis zur Farblosigkeit des Filtrats mit C_6H_6 gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 70%.

Von der äußerst pyrophoren Verbindung lassen sich allerdings keine reproduzierbaren Analysenergebnisse erhalten.

9.2. Darstellung von $NR_4[C_7H_7Fe_2(CO)_5]$ [$R = Me, Et$]:

394 mg (1 mmol) frisch dargestelltes $Na[C_7H_7Fe_2(CO)_6]$

werden in 50 ml THF gelöst, filtriert und mit 154 mg (1 mmol) $[\text{NMe}_4]\text{Br}$ bzw. 210 mg (1 mmol) $[\text{NEt}_4]\text{Br}$ (im Exsikkator über H_2SO_4 cc. getrocknet) versetzt. Nach 3-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit 50 ml $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ aufgenommen. Man filtriert erneut, engt das Filtrat auf ca. 20 ml ein und fällt durch langsame Zugabe von 50 ml Petrolether unter Rühren die Verbindungen $\text{NR}_4[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$ $[\text{R} = \text{Me}, \text{Et}]$ als dunkelrote Kristalle aus. Nach dem Waschen mit Petrolether und Trocknen im Hochvakuum liegen die Verbindungen analysenrein vor. Ausbeuten: ca. 65%.

Die Analysenergebnisse sind aus Tab. 66 ersichtlich.

9.3. Darstellung von $\text{AsPh}_4[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$:

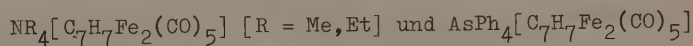
Zu einer Suspension von 400 mg (0,96 mmol) $[\text{AsPh}_4]\text{Cl}$ und 130 mg (1,54 mmol) KOEt in 75 ml Essigsäureethylester gibt man 500 mg (1,34 mmol) $\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_6$. Nach 3-stündigem Rühren wird filtriert, die Reaktionsmischung auf ca. 25 ml eingengt und mit Hilfe eines Thermostaten auf 10°C gekühlt. Zur Kristallisation läßt man 50 ml Et_2O bei 150 Torr aus einem anderen Schlenkrohr (Raumtemperatur) über eine Brücke in diese Lösung diffundieren. Die so erhaltene Mischung überschichtet man noch zusätzlich mit 50 ml Pentan. Die dunkelroten, fast schwarzen Prismen, die sich bei 10°C nach 7 - 14 Tagen abscheiden, werden nach dem Dekantieren der Mutterlauge mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 50%.

Die auf diese Weise gewonnenen Einkristalle eignen sich

für eine Röntgenstrukturanalyse.

Die Analysenergebnisse sind in Tab. 66 wiedergegeben.

Tab. 66: Analysenergebnisse [gef. (ber.) in %] von



Verbindung	C	Fe	H	N
$\text{NMe}_4[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$	46,01 (46,08)	26,86 (26,78)	4,69 (4,59)	3,28 (3,36)
$\text{NEt}_4[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$	50,71 (50,77)	23,69 (23,61)	5,77 (5,75)	2,92 (2,96)
$\text{AsPh}_4[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$	59,47 (59,54)	15,54 (15,38)	3,80 (3,75)	----

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- 1) C. A. Kraus und W. K. Nelson, J. Amer. Chem. Soc. 56,
195 (1934).
- 2) C. R. Hauser und C. R. Hance, J. Amer. Chem. Soc. 73,
5846 (1951):
- 3) U. Wannagat und H. Niederprüm, Angew. Chem. 71, 574 (1959).
- 4) J. Goubeau und J. Jimenez-Barbera, Z. Anorg. Allg. Chem.
303, 217 (1960).
- 5) U. Wannagat, Angew. Chem. 76, 234 (1964).
- 6) H. Bürger und H. Seyffert, Angew. Chem. 76, 577 (1964).
- 7) U. Wannagat und H. Niederprüm, Z. Anorg. Allg. Chem. 308,
337 (1961).
- 8) C. R. Krüger und E. G. Rochow, Angew. Chem. 74, 491 (1962).
- 9) C. Krüger, E. G. Rochow und U. Wannagat, Chem. Ber. 96,
2132 (1963).
- 10) C. Krüger, E. G. Rochow und U. Wannagat, Chem. Ber. 96,
2138 (1963).
- 11) O. Scherer und M. Schmidt, Naturwissenschaften 50, 302
(1963).
- 12) H. Niederprüm, Angew. Chem. 75, 165 (1963).
- 13) C. R. Krüger und E. G. Rochow, Angew. Chem. 75, 793 (1963).
- 14) U. Wannagat, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 6, 225 (1964).
- 15) C. R. Krüger und E. G. Rochow, J. Organomet. Chem. 1,
476 (1964).
- 16) E. H. Amonoo-Neizer, R. A. Shaw, D. O. Skovlin und
B. C. Smith, J. Chem. Soc. 1965, 2997.

- 17) K. Rühlmann und G. Kuhrt, Angew. Chem. 80, 797 (1968).
- 18) B. Mantel und J. M. Hiriat, Tetrahedron Lett. 1971, 2737.
- 19) H. J. Bestmann, W. Stransky und O. Vostrowsky, Chem. Ber. 109, 1694 (1976).
- 20) U. Wannagat und H. Kuckertz, Angew. Chem. 75, 95 (1963).
- 21) J. Pump, E. G. Rochow und U. Wannagat, Angew. Chem. 75, 374 (1963).
- 22) U. Wannagat, P. Geymayer und G. Schreiner, Angew. Chem. 76, 99 (1964).
- 23) U. Wannagat und H. Bürger, Angew. Chem. 76, 497 (1964).
- 24) P. Geymayer, E. G. Rochow und U. Wannagat, Angew. Chem. 76, 499 (1964).
- 25) A. Blaschette, G. Schirawski und U. Wannagat, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 5, 707 (1969).
- 26) M. Murray, G. Schirawski und U. Wannagat, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972, 911.
- 27) D. H. Harris und M. F. Lappert, Organometallic Chemistry Reviews (D. Seyferth, A. G. Davies, E. O. Fischer, J. F. Normant, O. A. Rentoy), Bd. 2, S. 13, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1976.
- 28) D. H. Harris und M. F. Lappert, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 895.
- 29) U. Wannagat und H. Niederprüm, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).
- 30) R. Grüning und J. L. Atwood, J. Organomet. Chem. 137, 101 (1977).
- 31) U. Wannagat und H. Seyffert, Angew. Chem. 77, 457 (1965).
- 32) R. B. King, Inorg. Chem. 6, 25 (1967).

- 33) A. B. Burg und J. C. Dayton, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3233 (1949).
- 34) H. Behrens und J. Köhler, Z. Naturforsch. 14b, 463 (1959).
- 35) H. Behrens und J. Vogl, Chem Ber. 96, 2220 (1963).
- 36) H. Behrens und D. Herrmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 351, 225 (1967).
- 37) J. F. Guttenberger, Chem. Ber. 101, 403 (1968).
- 38) J. K. Ruff, Inorg. Chem. 8, 86 (1969).
- 39) H. Behrens, M. Moll, W. Popp und P. Würstl, Z. Naturforsch. 32b, 1227 (1977).
- 40) H. Behrens und V. Schneider, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 41) H. Behrens, E. Ruyter und E. Lindner, Z. Anorg. Allg. Chem. 349, 251 (1967).
- 42) W. Hieber, W. Beck und G. Zeitler, Angew. Chem. 73, 364 (1961).
- 43) W. Metzger, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1968.
- 44) H. Knöchel, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1971.
- 45) H. Behrens und M. Moll, Z. Anorg. Allg. Chem. 416, 193 (1975).
- 46) H. Behrens, K. Geibel, R. Kellner, M. Moll und P. Würstl, VII. Internat. Conf. on Organomet. Chem., Venedig, Abstracts of Papers 1975, 30.
- 47) E. Sepp, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1978.
- 48) M. Moll, H. Behrens und W. Popp, Z. Anorg. Allg. Chem. 458, 202 (1979).
- 49) H. Behrens, H.-J. Seibold, P. Merbach und M. Moll, Z. Naturforsch. im Druck.

- 50) D. Achatz, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1978.
- 51) M. Moll, H. Behrens, R. Kellner, H. Knöchel und P. Würstl,
Z. Naturforsch. 31b, 1019 (1976).
- 52) H. Knöchel, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1968.
- 53) J. Langer, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1971.
- 54) H. Brunner, Chem. Ber. 102, 305 (1969).
- 55) H. Behrens, H.-J. Ranly und E. Lindner, Z. Anorg. Allg.
Chem. 409, 299 (1974).
- 56) H. Behrens und K.-H. Trummer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 57) V. Schneider, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg
1978.
- 58) H. Behrens, H.-J. Seibold, P. Merbach und M. Moll, J. Or-
ganomet. Chem. im Druck.
- 59) M. Moll, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1974.
- 60) K. D. Schwarzmichel, Dissertation Universität Erlangen-
Nürnberg 1969.
- 61) H.-J. Ranly, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg
1972.
- 62) D. Rehder, Z. Naturforsch. 31b, 273 (1976).
- 63) H. Behrens und J. Rosenfelder, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 64) E. O. Fischer und R. J. J. Schneider, J. Organomet. Chem.
12, P 27 (1968).
- 65) E. O. Fischer, R. J. J. Schneider und J. Müller, J. Organo-
met. Chem. 14, P 4 (1968).
- 66) E. O. Fischer und R. J. J. Schneider, Chem. Ber. 103, 3684
(1970).
- 67) C. E. Coffey, J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 179 (1963).

- 68) W. Hieber, W. Abeck und K. H. Platzter, Z. Anorg. Allg. Chem. 280, 252 (1955).
- 69) R. Nast und M. Rohmer, Z. Anorg. Allg. Chem. 285, 271 (1956).
- 70) H. Behrens und J. Köhler, Z. Anorg. Allg. Chem. 306, 94 (1960).
- 71) H. Behrens und H. Zizlsperger, Z. Naturforsch. 16b, 349 (1961).
- 72) J. Vogl, Dissertation Techn. Hochschule München 1963.
- 73) H. Behrens und N. Harder, Chem. Ber. 97, 433 (1964).
- 74) H. Behrens, E. Lindner und H. Schindler, Chem. Ber. 99, 2399 (1966).
- 75) H. Behrens, E. Lindner und J. Rosenfelder, Chem. Ber. 99, 2745 (1966).
- 76) H. Behrens und D. Herrmann, Z. Naturforsch. 21b, 1234 (1966).
- 77) H. Behrens, G. Lehnert und H. Sauerborn, Z. Anorg. Allg. Chem. 374, 310 (1970).
- 78) K. J. Asali und G. R. Dobson, J. Organomet. Chem. 179, 169 (1979).
- 79) E. Meyer, J. Prakt. Chem. 68, 279 (1856).
- 80) W. Hieber, Z. Naturforsch. 5b, 129 (1950).
- 81) F. Klages und K. Mönkemeyer, Naturwissenschaften 37, 210 (1950).
- 82) J. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knapfer und K. Offermann, Angew. Chem. 77, 492 (1965).
- 83) L. Malatesta und F. Bonati, Isocyanide Complexes of Metals, Wiley-Interscience, New York 1965.

- 84) J. Ugi, Isonitrile Chemistry, Academic Press, Inc., New York 1971.
- 85) H. Alper und R. A. Partis, J. Organomet. Chem. 35, C 40 (1972).
- 86) W. P. Fehlhammer, A. Mayr und B. Olgemöller, Angew. Chem. 87, 290 (1975).
- 87) W. P. Fehlhammer und A. Mayr, Angew. Chem. 87, 776 (1975).
- 88) K. Bartel, Dissertation Universität München 1976.
- 89) A. Mayr, Dissertation Universität München 1978.
- 90) M. Freund, Chem. Ber. 21, 931 (1888).
- 91) J. A. Dineen und P. L. Pauson, J. Organomet. Chem. 43, 209 (1972).
- 92) J. A. Dineen und P. L. Pauson, J. Organomet. Chem. 71, 77 (1974).
- 93) J. A. Dineen und P. L. Pauson, J. Organomet. Chem. 71, 91 (1974).
- 94) E. G. J. Hartley, J. Chem. Soc. 97, 1066 (1910).
- 95) J. Meyer, H. Domann und W. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem. 230, 336 (1937).
- 96) S. Otsuka, K. Mori und K. Yamagami, J. Org. Chem. 31, 4170 (1966).
- 97) W. Z. Heldt, J. Org. Chem. 26, 3226 (1961).
- 98) P. J. C. Walker und R. J. Mawby, J. Chem. Soc. A 1971, 3006.
- 99) J. A. Connor und E. M. Jones, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 2119.
- 100) Th. Kruck und L. Liebig, Chem. Ber. 106, 3661 (1973).

- 101) H. Behrens, M. Moll und P. Würstl, Z. Naturforsch. 31b, 1017 (1976).
- 102) H. Behrens, M. Moll, W. Popp, H.-J. Seibold, E. Sepp und P. Würstl, J. Organomet. Chem. im Druck.
- 103) H. Behrens, P. Würstl, P. Merbach und M. Moll, Z. Anorg. Allg. Chem. 456, 16 (1979).
- 104) G. Landgraf, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1979.
- 105) H. Behrens und P. Würstl, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 106) H. Behrens und W. Popp, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 107) E. Sepp, A. Pürzer, G. Thiele und H. Behrens, Z. Naturforsch. 33b, 261 (1978).
- 108) C. Krüger, J. Organomet. Chem. 9, 125 (1967).
- 109) B. Martel und E. Aly, J. Organomet. Chem. 29, 61 (1971).
- 110) N. Wiberg, H. Bachhuber und G. Fischer, Angew. Chem. 84, 889 (1972).
- 111) P. Würstl, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1978.
- 112) H.-J. Seibold, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1980.
- 113) H. Behrens, K. Geibel, R. Kellner, H. Knöchel, M. Moll und E. Sepp, Z. Naturforsch. 31b, 1021 (1976).
- 114) T. S. Piper, F. A. Cotton und G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. 1, 165 (1955).
- 115) B. F. Hallam und P. L. Pauson, J. Chem. Soc. 1956, 3030.
- 116) J. E. Ellis und E. A. Flom, J. Organomet. Chem. 99, 263
- 117) J. E. Ellis, R. A. Faltynek und S. G. Hentges, J. Organomet. Chem. 120, 389 (1976).

- 118) D. A. T. Young, J. R. Holmes und H. D. Kaesz, J. Amer. Chem. Soc. 1969, 6968.
- 119) B. A. Sosinsky, S. A. R. Knox und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975, 1633.
- 120) G. F. Emerson, J. E. Mahler, R. Kochhar und R. Pettit, J. Org. Chem. 29, 3620 (1964).
- 121) H. Keller, Dissertation Universität München 1962.
- 122) O. Gambino, M. Valle, S. Aime und G. A. Vaglio, Inorg. Chim. Acta 8, 71 (1974).
- 123) B. F. Hallam und P. L. Pauson, J. Chem. Soc. 1958, 642.
- 124) J. C. Burt, S. A. R. Knox und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975, 731.
- 125) H. Behrens, G. Thiele, A. Pürzer, P. Würstl und M. Moll, J. Organomet. Chem. 160, 225 (1978).
- 126) G. Rigatti, G. Boccalon, A. Ceccon und G. Giacometti, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972, 1165.
- 127) C. G. Kreiter, S. Stüber und L. Wackerle, J. Organomet. Chem. 66, C 49 (1974).
- 128) L. Kruczynski und J. Takats, J. Amer. Chem. Soc. 96, 932 (1974).
- 129) F. A. Cotton in Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (L. M. Jackman und F. A. Cotton), S. 377, Academic Press, Inc., New York 1975.
- 130) R. D. Adams und F. A. Cotton, loc. cit. 129, S. 489.
- 131) L. Kruczynski und J. Takats, Inorg. Chem. 15, 3140 (1976).
- 132) D. Leibfritz und H. tom Dieck, J. Organomet. Chem. 105, 255 (1976).

- 133) J. W. Faller in Advances in Organometallic Chemistry
(F. G. A. Stone und R. West), Bd. 16, S. 211, Academic
Press, Inc., New York 1977.
- 134) O. S. Mills und G. Robinson, Acta Cryst. 16, 758 (1963).
- 135) F. A. Cotton, Acc. Chem. Res. 1, 257 (1968).
- 136) B. E. Mann, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977, 626.
- 137) H. G. Preston, Jr., und J. C. Davis, Jr., J. Amer. Chem.
Soc. 88, 1585, (1966).
- 138) H. L. Retcofsky, E. N. Frankel und H. S. Gutowsky, J. Amer.
Chem. Soc. 88, 2710 (1966).
- 139) O. A. Gansow, A. R. Burke und W. D. Vernon, J. Amer. Chem.
Soc. 94, 2550 (1972).
- 140) R. E. Ireland, G. G. Brown, Jr., R. H. Stanford, Jr. und
T. C. McKenzie, J. Org. Chem. 39, 51 (1974).
- 141) A. J. Pearson, Aust. J. Chem. 29, 1679 (1976).
- 142) A. J. Pearson, Aust. J. Chem. 30, 407 (1977).
- 143) D. H. Gibson und Tek-Sing Ong, J. Organomet. Chem. 155,
221 (1978).
- 144) J. D. Warren und R. J. Clark, Inorg. Chem. 9, 373 (1970).
- 145) J. D. Warren, M. A. Busch und R. J. Clark, Inorg. Chem.
11, 452 (1972).
- 146) M. A. Busch und R. J. Clark, Inorg. Chem. 14, 226 (1975).
- 147) T. H. Whitesides und R. A. Budnik, Inorg. Chem. 14,
664 (1975).
- 148) F. A. Van-Catledge, S. D. Ittel und J. P. Jesson, J. Or-
ganomet. Chem. 168, C 25 (1979).
- 149) R. S. Berry, J. Chem. Phys. 32, 933 (1960).

- 150) P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding,
S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsolis und I. Ugi, Angew.
Chem. 83, 691 (1971).
- 151) H. Friebolin, NMR-Spektroskopie, S. 79, Verlag Chemie,
Weinheim 1974.
- 152) M. Moll, H.-J. Seibold und W. Popp, J. Organomet. Chem.
191, 193 (1980).
- 153) E. L. Muetterties, W. Mahler und R. Schmutzler, Inorg.
Chem. 2, 613 (1963).
- 154) R. J. Gillespie, J. Chem. Educ. 47, 18 (1970).
- 155) A. R. Rossi und R. Hoffmann, Inorg. Chem. 14, 365 (1975).
- 156) T. A. Albright, P. Hofmann und R. Hoffmann, J. Amer. Chem.
Soc. 99, 7546 (1977).
- 157) P. Merbach, P. Würstl, H.-J. Seibold und W. Popp, J. Or-
ganomet. Chem. 191, 205 (1980).
- 158) J. Müller und M. Herberhold, J. Organomet. Chem. 13, 399
(1968).
- 159) J. Müller, Angew. Chem. 84, 725 (1972).
- 160) W. G. Dauben und M. E. Lorber, Org. Mass Spectrom. 3, 211
(1970).
- 161) R. E. Winters und R. W. Kiser, J. Phys. Chem. 69, 3198
(1965).
- 162) M. A. Haas und J. M. Wilson, J. Chem. Soc. B 1968, 104.
- 163) F. A. Cotton und R. Eiss, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6593,
(1969).
- 164) R. Goddard, A. P. Humphries, S. A. R. Knox und P. Woodward,
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975, 507.

- 165) B. Dickens und W. N. Lipscomb, J. Amer. Chem. Soc. 83, 489 (1961).
- 166) B. Dickens und W. N. Lipscomb, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4862 (1961).
- 167) B. Dickens und W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys. 37, 2084 (1962).
- 168) E. O. Fischer und R. D. Fischer, Angew. Chem. 72, 919 (1960).
- 169) G. Winkhaus und G. Wilkinson, Proc. Chem. Soc. 1960 (312).
- 170) G. Winkhaus, L. Pratt und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1961, 3807.
- 171) D. Jones, L. Pratt und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1962, 4458.
- 172) A. J. Birch, E. P. Cross, J. Lewis, D. A. White und S. B. Wild, J. Chem. Soc. A 1968, 332.
- 173) R. J. H. Cowles, B. F. G. Johnson, P. L. Josty und J. Lewis, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1969, 392.
- 174) A. J. Birch, K. B. Chamberlain, M. A. Haas und D. J. Thompson, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I 1973, 1882.
- 175) A. J. Birch und D. H. Williamson, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I 1973, 1892.
- 176) A. J. Birch und A. J. Pearson, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I 1976, 954.
- 177) A. J. Pearson, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977, 339.
- 178) H. J. Dauben und D. J. Bertelli, J. Amer. Chem. Soc. 83, 497 (1961).
- 179) M. A. Hashmi, J. D. Munro, P. L. Pauson und J. M. William-

- son, J. Chem. Soc. A 1967, 240.
- 180) A. J. P. Domingos, B. F. G. Johnson und J. Lewis, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975, 2288.
- 181) R. Burton, L. Pratt und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1961, 594.
- 182) A. Davison, W. McFarlane, L. Pratt und G. Wilkinson, Chem. Ind. 1961, 553.
- 183) G. N. Schrauzer, J. Amer. Chem. Soc. 83, 2966 (1961).
- 184) A. Davison, W. McFarlane, L. Pratt und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1962, 4821.
- 185) W. McFarlane, L. Pratt und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1963, 2162.
- 186) M. Brookhart und E. R. Davis, Tetrahedron Lett. 1971, 4349.
- 187) M. Brookhart, E. R. Davis und D. L. Harris, J. Amer. Chem. Soc. 94, 7853 (1972).
- 188) E. J. Reardon und M. Brookhart, J. Amer. Chem. Soc. 95, 4311 (1972).
- 189) A. D. Charles, P. Diversi, B. F. G. Johnson und J. Lewis, J. Organomet. Chem. 116, C 25 (1976).
- 190) M. Brookhart, K. J. Karel und L. E. Nance, J. Organomet. Chem. 140, 203 (1977).
- 191) B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. McArdle und G. L. P. Randall, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972, 457.
- 192) R. Edwards, J. A. S. Howell, B. F. G. Johnson und J. Lewis, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1974, 2105.
- 193) D. Seyferth und N. Kahlen, J. Amer. Chem. Soc. 82, 1080 (1960).

- 194) M. R. Booth und S. G. Frankiss, Spectrochim. Acta 26 A, 859 (1970).
- 195) J. A. Seckar und J. S. Thayer, Inorg. Chem. 15, 501 (1976).
- 196) W. P. Fehlhammer und F. Beck, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 197) T. N. Margulis, L. Schiff und M. Rosenblum, J. Amer. Chem. Soc. 87, 3269 (1965).
- 198) B. F. G. Johnson, J. Lewis und G. L. P. Randall, J. Chem. Soc. A 1971, 422.
- 199) A. D. Charles, P. Diversi, B. F. G. Johnson, K. D. Karlin, J. Lewis, A. V. Rivera und G. M. Sheldrick, J. Organomet. Chem. 128, C 31 (1977).
- 200) P. A. Dobosh, D. G. Gresham, C. P. Lillya und E. S. Magyar, Inorg. Chem. 15, 2311 (1976).
- 201) G. A. Olah, S. H. Yu und G. Liang, J. Org. Chem. 41, 2383 (1976).
- 202) G. A. Olah, G. Liang und S. Yu, J. Org. Chem. 42, 4262 (1977).
- 203) P. A. Dobosh, D. G. Gresham, D. J. Kowalski, C. P. Lillya und E. S. Magyar, Inorg. Chem. 17, 1775 (1978).
- 204) C. P. Lewis, W. Kitching, A. Eisenstadt und M. Brookhart, J. Amer. Chem. Soc. 101, 4896 (1979).
- 205) A. J. Rezvukhin, V. N. Piottukh-Peletskii, R. N. Berezina und V. G. Shubin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1973, 705.
- 206) A. J. Birch, P. W. Westermann und A. J. Pearson, Aust. J. Chem. 29, 1671 (1976).
- 207) C. G. Kreiter und M. Lang, J. Organomet. Chem. 55,

- C 27 (1973).
- 208) C. G. Kreiter, M. Lang und H. Strack, Chem. Ber. 108,
1502 (1975).
- 209) C. G. Kreiter und S. Özkar, Z. Naturforsch. 32 b,
408 (1977).
- 210) C. G. Kreiter und S. Özkar, J. Organomet. Chem. 152,
C 13 (1978).
- 211) P. McArdle und H. Sherlock, J. Organomet. Chem. 52,
C 29 (1973).
- 212) G. Maglio und R. Palumbo, J. Organomet. Chem. 76,
367 (1974).
- 213) A. J. Birch und I. D. Jenkins, Tetrahedron Lett. 1975, 119.
- 214) B. Y. Shu, E. R. Biehl und P. C. Reeves, Synth. Commun.
8, 523 (1978).
- 215) F. M. Chaudhari und P. L. Pauson, J. Organomet. Chem. 5,
73 (1966).
- 216) R. J. H. Cowles, B. F. G. Johnson, J. Lewis und
A. W. Parkins, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972, 1768.
- 217) B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. McArdle und G. L. P.
Randall, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972, 2076.
- 218) A. J. Birch, I. D. Jenkins und A. J. Liepa, Tetrahedron
Lett. 1975, 1723.
- 219) R. B. King, Can. J. Chem. 47, 559 (1969).
- 220) J. Müller und B. Mertschenk, Chem. Ber. 105, 3346 (1972).
- 221) R. Kellner, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg
1975.
- 222) H. Behrens, A. Jungbauer, G. Landgraf, W. Popp und

- P. Würstl, III. Europ. Inorg. Chem. Symp., Cortona,
Abstracts of Papers 1978, 23.
- 223) A. Davison, D. V. Howe und E. T. Shawl, Inorg. Chem. 6,
458 (1967).
- 224) J. K. Ruff, Inorg. Chem. 6, 1502 (1967).
- 225) A. L. Balch, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1948 (1969).
- 226) J. K. Ruff, Inorg. Chem. 10, 409 (1971).
- 227) W. A. G. Graham und W. Jetz, Inorg. Chem. 10, 1159 (1971).
- 228) O. H. Ellestad, P. Klæboe, E. E. Tucker und J. Songstad,
Acta Chem. Scand. 26, 3579 (1972).
- 229) T. Kruck, M. Hoefler und L. Liebig, Chem. Ber. 105,
1174 (1972).
- 230) W. M. Butler, W. A. McAllister und W. H. Risen, Jr.,
Inorg. Chem. 13, 1702 (1974).
- 231) D. Dodd, M. D. Johnson und C. W. Fong, J. Chem. Soc.,
Dalton Trans. 1974, 58.
- 232) L. J. Guggenberger und R. R. Schrock, J. Amer. Chem. Soc.
97, 6693 (1975).
- 233) T. Kruck und W. Molls, Z. Anorg. Allg. Chem. 420,
159 (1976).
- 234) H. P. Fritz und E. F. Paulus, Z. Naturforsch. 186,
435 (1963).
- 235) H. P. Fritz und H. Keller, Chem. Ber. 95, 158 (1962).
- 236) J. D. Holmes und R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc. 85,
2531 (1963).
- 237) P. Baikie, O. Mills, P. Pauson, G. Smith und J. Valentine,
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1965, 425.

- 238) J. Evans, D. V. Howe, B. F. G. Johnson und J. Lewis,
J. Organomet. Chem. 61, C 48 (1973).
- 239) A. J. Birch, K. B. Chamberlain und D. J. Thompson,
J. Chem. Soc., Perkin Trans. I 1973, 1900.
- 240) L. A. P. Kane-Maguire und C. A. Mansfield, J. Chem. Soc.,
Chem. Commun. 1973, 540.
- 241) R. Aumann, Angew. Chem. 85, 628 (1973). -
- 242) C. A. Mansfield, K. M. Al-Kathumi und L. A. P. Kane-Maguire, J. Organomet. Chem. 71, C 11 (1974).
- 243) A. Pelter, K. J. Gould und L. A. P. Kane-Maguire,
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 1029
- 244) R. Aumann, J. Organomet. Chem. 78, C 31 (1974).
- 245) A. J. Birch und A. J. Pearson, Tetrahedron Lett.
1975, 2379.
- 246) K. E. Hine, B. F. G. Johnson und J. Lewis, J. Chem. Soc.,
Chem. Commun. 1975, 81.
- 247) G. R. John, L. A. P. Kane-Maguire und C. Eaborn,
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975, 481.
- 248) N. S. Nametkin, V. D. Tyurin und V. I. Ivanov, Izv.
Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1975, 1911.
- 249) N. S. Nametkin, V. D. Tyurin, Slupchinsky und V. J. Ivanov,
VII. Internat. Conf. on Organomet. Chem., Venedig, Abstracts
of Papers 1975, 39.
- 250) R. J. H. Cowles, B. F. G. Johnson und J. Lewis, J. Chem.
Soc., Perkin Trans. I 1976, 954.
- 251) A. J. Pearson, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I 1977, 2069.
- 252) A. J. Pearson, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I 1978, 495.

- 253) F. Franke und J. D. Jenkins, Aust. J. Chem. 31, 595 (1978).
- 254) M. Moll, P. Würstl, H. Behrens und P. Merbach, Z. Naturforsch. 336, 1304 (1978).
- 255) A. J. Pearson, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I 1979, 1255.
- 256) A. J. Pearson und P. R. Raithby, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I 1980, 395.
- 257) A. J. Pearson, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I 1980, 400.
- 258) J. Müller und K. Fenderl, Chem. Ber. 103, 3128 (1970).
- 259) K. Moseley und P. M. Maitlis, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1969, 616.
- 260) R. Aumann, J. Organomet. Chem. 78, C 21 (1974).
- 261) A. D. Charles, P. Diversi, B. F. G. Johnson und J. Lewis, J. Organomet. Chem. 116, C 25 (1976).
- 262) R. Aumann, J. Organomet. Chem. 47, C 29 (1973).
- 263) T. A. Manuel und F. G. A. Stone, J. Amer. Chem. Soc. 82, 366 (1959).
- 264) T. A. Manuel und F. G. A. Stone, Proc. Chem. Soc. 1959, 90.
- 265) M. D. Rausch und G. N. Schrauzer, Chem. Ind. 1959, 957.
- 266) A. Nakamura und N. Hagihara, Bull. Chem. Soc. Jpn. 32, 881 (1959).
- 267) E. W. Abel und S. Moorhouse, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 6, 621 (1970).
- 268) J. Schwartz, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972, 814.
- 269) C. E. Keller, G. F. Emerson und R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc. 87, 1388 (1965).

- 270) F. A. Cotton, A. Davison und A. Musco, J. Amer. Chem. Soc. 89, 6796 (1967).
- 271) M. J. Bruce, M. Cooke und M. Green, J. Organomet. Chem. 13, 227 (1968).
- 272) F. A. Cotton, A. Davison, T. J. Marks und A. Musco, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6598 (1969).
- 273) F. A. Cotton, B. G. DeBoer und T. J. Marks, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5069 (1971).
- 274) F. A. Cotton, B. A. Frenz und L. Kruczynski, J. Amer. Chem. Soc. 95, 951 (1973).
- 275) F. A. Cotton und J. M. Troup, J. Amer. Chem. Soc. 96, 1233 (1974).
- 276) C. J. Commons und B. F. Hoskins, Aust. J. Chem. 28, 1663 (1975).
- 277) R. Colton und C. J. Commons, Aust. J. Chem. 28, 1673 (1975).
- 278) F. A. Cotton, Progr. Inorg. Chem. 21, 1 (1976).
- 279) M. Manassero, M. Sansoni und G. Lougoni, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 919.
- 280) R. Colton, McCormick und Pannan, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977, 823.
- 281) M. P. Brown, R. J. Puddephatt, M. Rashidi, Lj. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, T. Solomun und K. R. Seddon, Inorg. Chim. Acta 23, L 33 (1977).
- 282) F. A. Cotton, L. Kruczynski und B. A. Frenz, J. Organomet. Chem. 160, 93 (1978).
- 283) R. Colton, M. J. McCormick und C. D. Pannan, Aust. J. Chem. 31, 1425 (1978).

- 284) M. P. Brown, R. J. Puddephatt, M. Rashidi und K. R. Seddon, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1978, 1540.
- 285) R. J. Klingler, W. M. Butler und M. D. Curtis, J. Amer. Chem. Soc. 100, 5034, (1978).
- 286) K. S. Wong, W. R. Scheidt und J. A. Labinger, Inorg. Chem. 18, 1709, (1979).
- 287) M. P. Brown, A. N. Keith, Lj. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, R. J. Puddephatt und K. R. Seddon, Inorg. Chim. Acta 34, L 223 (1979).
- 288) A. J. Campbell, C. A. Fyfe und E. Maslowsky, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 94, 2690 (1972).
- 289) A. J. Campbell, C. E. Cottrell, C. A. Fyfe und K. R. Jeffrey, Inorg. Chem. 15, 1321 (1976).
- 290) H. Schulz und P. J. Huber, Acta. Cryst. A 27, 536 (1971).
- 291) G. M. Sheldrick, Cambridge, Programmsystem SHELX-76, Version Cyber von G. Zoubek, Erlangen.
- 292) C. K. Johnson, ORTEP II, Oak Ridge, National Laboratory (1971).
- 293) M. J. Bennett, J. L. Pratt, K. A. Simpson, L. K. K. LiShing Man und J. Takats, J. Amer. Chem. Soc. 98, 4810, (1976).
- 294) E. B. Fleischer, A. L. Stone, R. B. K. Dewar, J. D. Wright, C. E. Keller und R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3158 (1966).
- 295) F. A. Cotton und M. D. LaPrade, J. Amer. Chem. Soc. 90, 2026 (1968).
- 296) K. Suzuki und A. Jindo, Inorg. Chim. Acta 44, L 37 (1980).

- 297) E. D. Jemmis, A. R. Pinhas und R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 102, 2576 (1980).
- 298) P. S. Braterman, Structure and Bonding 10, 57 (1972).
- 299) F. A. Cotton und D. L. Hunter, Inorg. Chem. 13, 2044 (1974).
- 300) L. F. Dahl, E. R. de Gil und R. D. Feltham, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1653 (1969).
- 301) R. J. Doedens und L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4847 (1966).
- 302) F. A. Cotton in Progress in Inorganic Chemistry (S. J. Lippard), Vol. 21, S. 1, John Wiley & Sons, Inc., New York 1976.
- 303) P. Hofmann, Z. Naturforsch. 33b, 251 (1978).
- 304) R. C. L. Mooney, J. Amer. Chem. Soc. 62, 2955 (1940).
- 305) F. A. Cotton und S. J. Lippard, Inorg. Chem. 5, 416 (1966).
- 306) T. E. Hopkins, A. Zalkin, D. H. Templeton und M. G. Adamson, Inorg. Chem. 5, 1427 (1966).
- 307) J. G. Scane, Acta Cryst. 23, 85 (1976).
- 308) R. P. Taylor, D. H. Templeton, A. Zalkin und W. Horrocks, Jr., Inorg. Chem. 7, 2629 (1968).
- 309) W. P. Fehlhammer und L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. 94, 3370 (1972).
- 310) W. P. Fehlhammer und L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. 94, 3377 (1972).
- 311) T. J. Kistenmacher, Acta Cryst. B 29, 1974 (1973).
- 312) F. L. Phillips und A. C. Skapski, Acta Cryst. B 31, 2667 (1975).
- 313) G. D. Garner, L. H. Hill, F. E. Mabbs, D. L. McFadden und A. T. McPhail, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1977, 853.

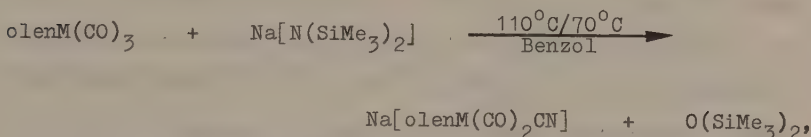
- 314) J. R. Bradburg, M. F. Mackay und A. G. Wedd, Aust. J. Chem. 31, 2423 (1978).
- 315) B. Wurtzschmitt, Chem. Ztg. 74, 27 (1950).
- 316) R. Bock, Aufschlußmethoden der anorganischen und organischen Chemie, S. 131, Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- 317) G.-O. Müller, Praktikum der quantitativen chemischen Analyse, S. Hirzel Verlag, Leipzig 1968.
- 318) H. Lux, Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse, 7. Aufl. J. F. Bergmann Verlag München 1979.
- 319) F. E. Beamish, The Analytical Chemistry of the Noble Metals, S. 325, Pergamon Press, Inc., Oxford 1966.
- 320) W. R. Crowell und D. M. Yost, J. Amer. Chem. Soc. 50, 374 (1928).
- 321) F. Calderazzo und F. L'Eplattenier, Inorg. Chem. 6, 1220 (1967).
- 322) C. R. Krüger und H. Niederprüm, Inorg. Synth. VIII. 15 (1966).
- 323) R. B. King, T. A. Manuel und F. G. A. Stone, J. Inorg. Nucl. Chem. 16, 233 (1961).
- 324) N. S. Nametkin, A. J. Nekhaev, V. D. Tyurin und S. P. Gubin, Neftekhimiya 13, 130 (1973).
- 325) E. O. Fischer, H. P. Kögler und P. Kunzel, Chem. Ber. 93, 3006 (1960).
- 326) E. Koerner v. Gustorf, J. Buchkremer, Z. Pfajfer und F.-W. Grevels, D. B. P. 2105627 (21. Dez. 1972) [Chem. Abstr. 77, P 621382 (1972)].
- 327) R. K. Kochhar und R. Pettit, J. Organomet. Chem. 6,

272 (1966).

- 328) M. L. H. Green, L. Pratt und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1960, 989.
- 329) R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc. 81, 1266 (1959).
- 330) E. Koerner v. Gustorf und J. C. Hogan, Tetrahedron Lett. 28, 3191 (1968).
- 331) M. J. Bruce und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. A 1967, 1238.
- 332) J. L. Dawes und J. D. Holmes, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 7, 847 (1971).
- 333) A. Mantovani und S. Cenini, Inorg. Synth. XVI, 47 (1976).
- 334) F. Piacenti, M. Bianchi und E. Benedetti, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1967, 775.
- 335) B. F. G. Johnson, R. D. Johnston, P. L. Josty, J. Lewis und I. G. Williams, Nature 213, 901 (1967).
- 336) R. J. H. Cowles, B. F. G. Johnson, P. L. Josty und J. Lewis, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1969, 392.
- 337) A. J. P. Domingos, B. F. G. Johnson und J. Lewis, J. Organomet. Chem. 49, C 33 (1973).
- 338) A. J. P. Domingos, J. A. S. Howell, B. F. G. Johnson und J. Lewis, Inorg. Synth. XVI, 105 (1976).
- 339) R. B. King in Organometallic Syntheses (J. J. Eisch und R. B. King), Vol. 1 S. 126, Academic Press. Inc., New York 1965.
- 340) loc. cit. 339, S. 142.
- 341) H. J. Dauben, L. R. Honnen und K. M. Harmon, J. Org. Chem. 25, 1442 (1960).
- 342) J. F. Cordes und D. Neubauer, Z. Naturforsch. 17b, 791 (1962).

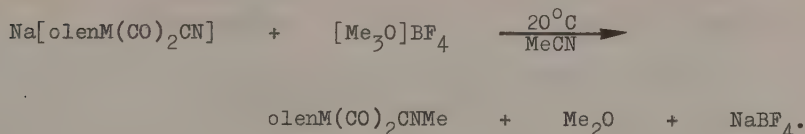
Z U S A M M E N F A S S U N G

Im ersten Teil dieser Arbeit wird über Darstellung und Reaktionsweisen von einkernigen Olefin-monocyano-dicarbonylmetallaten des Eisens und Rutheniums berichtet, die durch Umsetzung der entsprechenden Olefin-tricarbonyl-metall(O)-Komplexe mit $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ erhalten werden:



[M = Fe für olen = C_5H_8 (Penta-1.3-dien), C_5H_8 (Isopren), C_6H_{10} (Hexa-1.3-dien), C_6H_{10} (2.3-Dimethylbutadien), C_7H_{10} (Cyclohepta-1.3-dien), C_8H_{14} (2.5-Dimethylhexa-1.3-dien); M = Ru für olen = C_6H_8 (Cyclohexa-1.3-dien), C_6H_{10} (2.3-Dimethylbutadien), C_7H_{10} (Cyclohepta-1.3-dien)].

Die auf anderen Wegen nicht zugänglichen Anionen lassen sich leicht mit $[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4$ in die neutralen Methylisonitril-Komplexe $\text{olenM}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ [M = Fe, Ru] überführen:

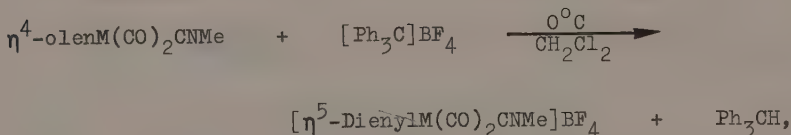


Die neuen anionischen Olefin-cyano-carbonylmetallate bzw. neutralen Methylisonitril-Derivate werden analytisch, IR-, ^1H -

NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Die ^{13}C -NMR-Spektren zeigen, daß sämtliche Verbindungen in Lösung fluktuierende Strukturen besitzen. Bei tiefen Temperaturen wird dabei stets diejenige konformative Ligandenanordnung bevorzugt, bei der eine CO-Gruppe die apikale Position in einer quadratischen Pyramide einnimmt, während die CN^- - bzw. CNMe -Liganden zusammen mit dem anderen CO-Molekül und dem Olefin-Rest die basalen Positionen besetzen. Von Interesse ist hierbei, daß sich bei den beiden Komplexen mit den unsymmetrischen Olefin-Liganden Penta-1,3-dien und Isopren zwei unterscheidbare Isomere nachweisen lassen. Die Dynamik der neuen Verbindungen läßt sich nur durch einen (2 + 3)Turnstile-Rotationsmechanismus beschreiben.

Durch Umsetzung der Olefin-dicarbonyl-methylisonitril-Komplexe $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ [C_7H_{10} = Cyclohepta-1,3-dien] und $\text{C}_6\text{H}_8\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ [C_6H_8 = Cyclohexa-1,3-dien] mit Trityltetrafluoroborat werden in praktisch quantitativen Ausbeuten die neuen kationischen Isonitril-Komplexe $[\text{DienylM}(\text{CO})_2\text{CNMe}]\text{BF}_4$ [$\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$] gebildet:



[$\text{M} = \text{Fe}$ für Dienyl = C_7H_9 (Cyclohepta-2,4-dien-1-yl); $\text{M} = \text{Ru}$ für Dienyl = C_6H_7 (Cyclohexa-2,4-dien-1-yl)].

Dagegen erhält man den ebenfalls kationischen Dienylkomplex $[\text{C}_8\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}]\text{BF}_4$ [C_8H_9 = Bicyclo[5.1.0]octa-3.5-dien-2-yl] durch Protonierung von $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ mit HBF_4 .

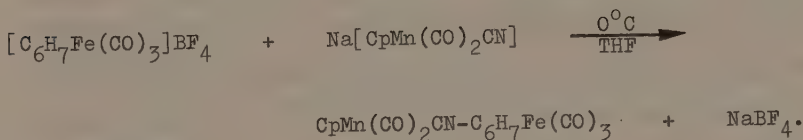
Auch diese neuen kationischen η^5 -Dienyl-Verbindungen zeigen in Lösung fluktuierendes Verhalten, wobei bemerkenswerterweise die Energiebarriere für den Ligandenaustauschprozeß wegen des Ansteigens der Koordinationszahl der Zentralmetalle beim Übergang von den η^4 -Dien- zu den η^5 -Dienyl-Komplexen deutlich höher liegt als bei den vergleichbaren η^4 -Olefin-Komplexen $\text{Na}[\text{olenM}(\text{CO})_2\text{CN}]$ bzw. $\text{olenM}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ [$\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$].

Bei der Deprotonierung von $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}]\text{BF}_4$ mit NET_3 bildet sich $\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$ [C_7H_8 = Cycloheptatrien]. Dies ist deswegen bemerkenswert, weil bekanntlich $\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ durch $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ zum $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]^-$ -Anion deprotoniert wird und daher die Darstellung des Methylisonitrilkomplexes über das $[\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ -Anion nicht möglich ist.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird das Verhalten von $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ gegenüber zweikernigen, olefinverbrückten Hexacarbonyl-eisen(0)-Komplexen $\text{olenFe}_2(\text{CO})_6$ untersucht. Die hierbei gebildeten neuen Salze $\text{Na}[(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{olen})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$ [$\text{olen} = \text{C}_8\text{H}_8$ (Cyclooctatetraen), $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ (1,1'-Bicyclohexa-2.4-dien), $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$ (1,1'-Bicyclohepta-2.4-dien)] dienen als Ausgangsverbindungen für die Synthese der entsprechenden neuen zweikernigen Mono-methylisonitril-Derivate $(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{olen})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNMe}$.

Zweikernige Metallcarbonyl-Komplexe mit Dienyl-isonitril-

Brücken erhält man durch Umsetzung von $[\text{DienylFe}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$
 $[\text{Dienyl} = \text{C}_6\text{H}_7 \text{ (Cyclohexa-2.4-dien-1-yl)}, \text{C}_7\text{H}_9 \text{ (Cyclohepta-2.4-dien-1-yl)}]$ mit $\text{Na}[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CN}]$ bzw. $\text{NEt}_4[\text{M}(\text{CO})_5\text{CN}]$
 $[\text{M} = \text{Cr}, \text{W}]$ z. B. gemäß,



Aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum des $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3$ ergibt sich eine Mn - CN - C_6H_7 -Verknüpfung, wobei sich der Olefin-Ligand als in 5-Position substituiertes Cyclohexa-1.3-dien erweist.

Der letzte Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich schließlich mit der Deprotonierung des zweikernigen $\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ [$\text{C}_7\text{H}_8 = \text{Cycloheptatrien}$] mit $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$, wobei das primär gebildete $\text{Na}[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ unter CO-Eliminierung spontan in die Pentacarbonylverbindung $\text{Na}[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$ übergeht. Wie aus den ^1H - und temperaturabhängigen ^{13}C -NMR-Spektren hervorgeht, besitzt das $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]^-$ -Anion selbst bei 200 K hohen fluktuellen Charakter.

Eine am $\text{AsPh}_4[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$ durchgeführte Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß alle 8 π -Elektronen des Ringsystems von den beiden CO-überbrückten Eisenatomen beansprucht werden. Während ein Eisenatom η^3 -koordiniert ist, besitzt das andere angenähert η^4 -Umgebung. Die Aufweitung eines Fe - C(Ring)-Abstandes im

Dien-Teil läßt sich durch die Tendenz zum Symmetrieausgleich zwischen den unterschiedlich gebundenen Eisenatomen erklären, womit die vorliegende Struktur letztlich am besten als "Momentaufnahme" einer Rotation des Siebenringes gegen das $\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ -Fragment aufgefaßt werden kann.

LEBENS LAUF

Werner P o p p

geboren am 23. 5. 1950 in Nürnberg-Katzwang als Sohn des Schlossers Georg Popp und seiner Ehefrau Margareta Popp, geb. Will.

Seit dem 17. 4. 1974 verheiratet mit Ursula Popp, geb. Gagel.

Schulbildung: 1956 - 1961 Volksschule am Lutherplatz, Nürnberg
1961 - 1970 Martin-Behaim Gymnasium, Nürnberg
20. 6. 1970 Zeugnis der Reife

Studium: WS 1970 - SS 1976 Studium der Chemie an der
Friedrich-Alexander-Univer-
sität Erlangen-Nürnberg
19. 12. 1973 Diplom-Chemiker-Vorprüfung
9. 2. 1976 . Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
16. 2. 1976 -
28. 9. 1976 Diplomarbeit:
" Zur Kenntnis der Bildungs- und Reaktionswei-
sen neuer Olefin-cyano-dicarbonylferrate(0)"
WS 1976 - SS 1980 Aufbaustudium der Chemie

Vom 1. 3. 1976 bis 31.3. 1978 studentische bzw. wissenschaft-
liche Hilfskraft; seit 1. 4. 1978 Verwalter der Dienstgeschäf-
te eines wissenschaftlichen Assistenten am Institut für Anor-
ganische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg.

